Доклады Академии Наук СССР
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

Д. ПЕРЕПЕЛКИН

О ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ МНОГООБРАЗИЯХ В ЭВКЛИДОВОМ (ИЛИ РИМАНОВОМ) ПРОСТРАНСТВЕ

(*Представлено академиком Н. Н. Лузиным 25 I 1935*)

В настоящем сообщении изучаются методом подвижного репера Картана (1) свойства многообразий m измерений (V_m) параллельных между собою в n-мерном эвклидовом пространстве (R_n). При этом параллельными многообразиями V_m и V_m^* в R_n назовем два многообразия, между точками которых можно установить такое соответствие, что а) касательные пространства в соответственных точках параллельны между собой и b) прямая, соединяющая соответственные точки обоих многообразий, служит их общей нормалью.

Это определение, представляющее собою прямое обобщение понятия параллельных поверхностей R_3, отлично от определения параллельных многообразий, принятого Бурстиным (2).

Определение параллельных многообразий, данное выше, распространяется, как будет показано, и на риманово пространство (V_n), если ограничиваться бесконечно-близкими многообразиями.

§ 1. Пусть в V_n или в R_n дано многообразие V_m. С каждой точкой M этого многообразия свяжем репер, образованный n попарно-ортогональными единичными векторами $\mathbf{I}_r$ ($r=1, 2, \ldots, n$), из которых первые m векторов $\mathbf{I}_i$ ($i=1, 2, \ldots, m$) касаются V_m, а остальные следовательно перпендикулярны к V_m. При этом имеют место равенства

$$d\mathbf{M}=\sum_{i=1}^{m}\omega_i\,\mathbf{I}_i, \tag{1}$$

$$d\mathbf{I}_r=\sum_{s=1}^{n}\omega_{rs}\,\mathbf{I}_s, \qquad (r=1, 2, \ldots, n) \tag{2}$$

$$\omega_{rr}=0; \quad \omega_{sr}=-\omega_{rs}. \qquad (r\neq s)$$

Линейные дифференциальные формы ω_i, ω_{rs} удовлетворяют уравнениям структуры Картана.

§ 2. Рассмотрим сначала случай V_m в R_n. Если V_m^* какое-либо многообразие, параллельное V_m, и M^* — точка, соответствующая точке M, то мы имеем для радиуса вектора $\mathbf{M}^*$ точки M^*

$$\mathbf{M}^*=\mathbf{M}+\sum_{\alpha=m+1}^{n}x_\alpha\,\mathbf{I}_\alpha.$$

Так как касательные пространства в точках M и M^* параллельны между собою, то функции x_α ($\alpha=m+1, \ldots, n$) должны удовлетворять следующей системе уравнений

$$dx_\alpha+\sum_{\beta=m+1}^{n}x_\beta\,\omega_{\beta\alpha}=0. \qquad (\alpha=m+1, \ldots, n) \tag{3}$$

Ограничиваясь случаем полной интегрируемости, когда решение уравнений (3) зависит от $n-m$ произвольных постоянных, мы получим следующие условия:

$$\sum_{i=1}^{m} [\omega_{i\alpha}\, \omega_{i\beta}] = 0. \qquad (\alpha, \beta = m+1, \ldots, n) \qquad (4)$$

Совокупность форм, стоящих в левой части уравнений (4), определяет, по терминологии Картана, гауссово кручение многообразия V_m.

Итак, необходимое и достаточное условие, при котором многообразие V_m имеет ∞^{n-m} параллельных многообразий, заключается в том, чтобы гауссово кручение многообразия V_m было равно нулю.

Условия (4) выполнены тождественно в случае гиперповерхности V_{n-1} в R_n, и каждая гиперповерхность имеет как известно ∞^1 параллельных.

§ 3. Во всяком многообразии с гауссовым кручением равным нулю можно, как показал Картан [3], выбрать ортогональные касательные векторы $\mathbf{I}_i\,(i = 1, \ldots, m)$ так, чтобы выполнялись условия

$$\omega_{i\alpha} = \gamma_{i\alpha i}\omega_i \qquad \begin{pmatrix} i, j = 1, \ldots, m \\ \alpha = m+1, \ldots, n \end{pmatrix} \qquad (5)$$

При этом направления, определяемые векторами $\mathbf{I}_i$, будут в каждой точке M попарно ортогональны и сопряжены между собою. Обратно, из условий (5) следуют условия (4). Поэтому предыдущее условие можно выразить в следующей форме:

Для того чтобы данное многообразие V_m имело ∞^{n-m} параллельных многообразий, необходимо и достаточно, чтобы в каждой точке V_m существовали m попарно ортогональных и сопряженных направлений.

Легко показать, что эти ортогональные сопряженные системы соответствуют друг другу на двух параллельных многообразиях.

§ 4. Полученные результаты можно формулировать еще иначе. Уравнения (3) определяют в случае любого V_m параллельное перенесение относительно V_m векторов нормальных к V_m [4]. Условия (4) представляют собою условия полной интегрируемости этого перенесения. Поэтому можно сказать:

Необходимое и достаточное условие того, чтобы многообразие V_m имело ∞^{n-m} параллельных многообразий, заключается в том, чтобы параллельное перенесение относительно V_m векторов, нормальных к V_m, было независимо от пути.

Если это условие выполнено, то для построения любого V_m^*, параллельного V_m, достаточно выбрать в некоторой точке M_0 многообразия V_m произвольный вектор, нормальный к V_m, и выполнить его параллельное перенесение относительно V_m вдоль всех путей в V_m. Концы полученных таким путем векторов и образуют V_m^*. Такова геометрическая интерпретация вполне интегрируемой системы (3).

§ 5. Данное выше определение параллельных многообразий может быть обобщено и на случай V_m в римановом пространстве V_n, если ограничиться рассмотрением бесконечно-близких многообразий. С этой целью будем рассматривать семейство многообразий $V_m(t)$ с одним параметром t такое, что $V_m(0)$ будет данным многообразием V_m и что траектории точек этого семейства будут ортогональны к V_m. В таком случае мы

имеем для точек многообразия V_m^* этого семейства, бесконечно-близкого к V_m:

$$M^* = M + \delta t \sum_{\alpha=m+1}^{n} x_\alpha \mathbf{I}_\alpha.$$

Для параллельных многообразий получается та же система уравнений (3), как и в R_n; эта система определяет и в случае V_n параллельное перенесение относительно V_m нормальных векторов. Поэтому условие § 4 сохраняет силу и в этом случае. Так как, однако, уравнения структуры в случае V_n имеют другой вид, чем в случае R_n, то условие (4) § 2 заменяется равенством:

$$\sum_{i=1}^{m} [\omega_{i\alpha}\omega_{i\beta}] = \Omega_{\alpha\beta}, \qquad (\alpha, \beta = m+1, \ldots, n)$$

где $\Omega_{\alpha\beta}$ — внешние квадратные формы, определяющие риманову кривизну пространства V_n. Условие, сформулированное в § 3, теряет силу.

§ 6. Совокупность ∞^m общих нормалей MM^* двух параллельных многообразий V_m и V_m^* в R_n образует конгруэнцию (K) в том смысле, что имеется m фокусов на каждом луче; эти фокусы образуют m фокальных многообразий, так что прямые конгруэнции могут быть m способами разложены в ∞^{m-1} развертывающихся поверхностей.

Чтобы это доказать, выберем касательные векторы $\mathbf{I}_i$ как это было указано в § 3, а нормальные векторы $\mathbf{I}_\alpha$ так, чтобы каждый из них получался параллельным перенесением относительно V_m соответствующего вектора $\mathbf{I}_\alpha^\circ$ в некоторой точке M_0 многообразия V_m. В таком случае, как легко видеть, величины

$$\omega_{\alpha\beta}, \qquad (\alpha, \beta = m+1, \ldots, n)$$

равны нулю. Какая-либо из конгруэнций K определяется уравнением

$$\mathbf{P} = \mathbf{M} + t \sum_{\alpha=m+1}^{n} c_\alpha \mathbf{I}_\alpha, \qquad (c_\alpha = \text{const}) \qquad (6)$$

где t — параметр точки на луче конгруэнции. Отсюда, выбирая

$$\omega_j = 0 \quad (j \neq i); \quad 1 - t \sum_{\alpha=m+1}^{n} c_\alpha \gamma_{i\alpha i} = 0,$$
$$(i = 1, 2, \ldots, m)$$

мы и получим m фокусов конгруэнции. Развертывающиеся поверхности конгруэнции соответствуют кривым в V_m, образующим ортогональную сопряженную систему.

Конгруэнции прямых этого типа были рассмотрены Пэнт [5].

§ 7. С каждым многообразием V_m, имеющим гауссово кручение равное нулю, связаны, как это видно из (6), ∞^{n-m-1} нормальных конгруэнций K. Фокусы тех лучей этих конгруэнций, которые проходят через данную точку M многообразия V_m, заполняют m гиперплоскостей R_{n-m-1} в нормальном пространстве R_{n-m} в точке M.

Эти гиперплоскости можно также получить как пересечение нормального пространства к V_m в точке M с m нормальными пространствами в бесконечно-близких точках M_i' кривых ортогональной сопряженной системы, проходящих через M.

Научно-исследовательский институт
математики и механики
Московского государственного университета.

Поступило
25 I 1935.

SUR LES VARIÉTÉS PARALLÈLES DANS UN ESPACE EUCLIDIEN (OU RIEMANNIEN)

Par D. PEREPELKIN

(*Présenté par N. Lusin, de l'Académie, le 25. I. 1935*)

La présente note a pour objet l'étude par la méthode du repère mobile de Cartan (1) des variétés parallèles à m dimensions dans l'espace euclidien à n dimensions (R_n). Deux variétés V_m et $V_m{}^*$ sont dites parallèles dans la présente note, si l'on peut établir une correspondance entre les points des deux variétés, telle que: a) les espaces tangents en deux points correspondants soient parallèles, et b) la droite joignant les points correspondants soit normale à deux variétés.

Cette définition qui est une généralisation naturelle de la définition des surfaces parallèles dans R_3, est différente de celle adoptée par C. Burstin (2).

La définition adoptée des variétés parallèles s'applique aussi, comme il sera montré plus loin, au cas où la variété V_m est plongée dans un espace riemannien V_n, si l'on ne considère que des variétés infiniment voisines.

§ 1. Soit donnée une V_m dans V_n ou dans R_n. A chaque point M de V_m attachons un repère formé par n vecteurs $\mathbf{I}_r$ $(r=1, 2, \ldots, n)$ de longueur 1 deux-à-deux orthogonaux, dont les m premiers $\mathbf{I}_i$ $(i=1, 2, \ldots, m)$ soient tangents à V_m et les autres par conséquent normaux à V_m. On a alors les équations suivantes:

$$d\mathbf{M} = \sum_{i=1}^{m} \omega_i \mathbf{I}_i, \tag{1}$$

$$d\mathbf{I}_r = \sum_{s=1}^{n} \omega_{rs} \mathbf{I}_s, \qquad (r=1, 2, \ldots, n) \tag{2}$$

$$\omega_{rr} = 0; \quad \omega_{rs} = -\omega_{sr}.$$

Les formes différentielles ω_i, ω_{rs} vérifient les équations de structure bien connues de Cartan.

§ 2. Commençons par considérer une V_m dans R_n. Soit $V_m{}^*$ une variété quelconque parallèle à V_m et M^* le point de $V_m{}^*$ correspondant à M. Le rayon vecteur $\mathbf{M}^*$ du point M a pour expression

$$\mathbf{M}^* = \mathbf{M} + \sum_{\alpha=m+1}^{n} x_\alpha \mathbf{I}_\alpha,$$

Les espaces tangents en M et en M^* étant par hypothèse parallèles, on a pour définir les fonctions inconnues x_α $(\alpha = m+1, \ldots, n)$ le système différentiel suivant:

$$dx_\alpha + \sum_{\beta=m+1}^{n} x_\beta \omega_{\beta\alpha} = 0. \tag{3}$$

En se bornant au cas où le système (3) est complétement intégrable, et a par conséquent ∞^{n-m} solutions, on déduit des dernières équations les conditions d'intégrabilité

$$\sum_{i=1}^{m} [\omega_{i\alpha}\, \omega_{i\beta}] = 0, \qquad (\alpha, \beta = m+1, \ldots, n) \tag{4}$$

L'ensemble des premières parties de ces équations définit d'après la terminologie de Cartan, la torsion gaussienne de V_m.

Ainsi, pour que la variété donnée V_m ait ∞^{n-m} variétés parallèles il faut et il suffit que la torsion gaussienne de V_m soit nulle.

Les conditions (4) sont vérifiées identiquement pour une V_{n-1} dans R_n; chaque hypersurface a par conséquent ∞^1 hypersurfaces parallèles, résultat d'ailleurs bien connu.

§ 3. La variété V_m étant une variété à torsion gaussienne nulle, on peut toujours, comme l'a montré Cartan (3), choisir les vecteurs tangents $\mathbf{I}_i$ de telle manière que l'on ait identiquement:

$$\omega_{i\alpha} = \gamma_{i\alpha i}\omega_i. \qquad (i, j = 1, \ldots, m;\ \alpha = m+1, \ldots, n) \tag{5}$$

Les directions des vecteurs $\mathbf{I}_i$ sont alors deux-à-deux orthogonales et conjuguées. Réciproquement, les conditions (5) entraînent les conditions (4).

On peut donc énoncer la précédente condition sous la forme suivante:

Pour que la variété V_m ait ∞^{n-m} variétés parallèles il faut et il suffit qu'il existe en chaque point de V_m un repère formé des directions à la fois orthogonales et conjuguées.

Il est facile à voir que ces systémes orthogonaux conjugués se correspondent sur deux variétés parallèles.

§ 4. Les résultats obtenus peuvent encore être énoncés autrement. Les équations (3) définissent dans le cas d'une V_m quelconque le transport parallèle intrinsèque à V_m des vecteurs normaux à V_m (4). Les conditions (4) sont les conditions d'intégrabilité de ce transport parallèle. On peut donc dire:

Pour que la variété V_m ait ∞^{n-m} variétés parallèles il faut et il suffit que le transport parallèle intrinsèque à V_m des vecteurs normaux à V_m soit indépendant du chemin.

Cette condition étant remplie il suffit pour construire une variété V_m^* quelconque parallèle à V_m de choisir arbitrairement un vecteur normal à V_m en un point quelconque M_0 de V_m et de transporter ce vecteur par parallèlisme suivant tous les chemins dans V_m. Les extremités des vecteurs ainsi obtenus forment la variété V_m^*. Telle est le sens géométrique du systéme (3) complètement intégrable.

§ 5. La définition adoptée des variétés parallèles peut être étendue au cas où la variété V_m est plongée dans un espace riemannien V_n, si l'on ne considére que les variétés infiniment voisines.

Considérons à cet effet une famille de variétés $V_m(t)$ dépendant d'un paramétre t, telle que $V_m(0)$ coïncide avec la variété donnée V_m et que les courbes engendrées par les points correspondants de ces variétés soient orthogonales à V_m. Les points de la variété V_m^* de cette famille infiniment voisine de V_m sont alors définis par la formule:

$$M^* = M + \delta t \sum_{\alpha=m+1}^{n} x_\alpha \mathbf{I}_\alpha.$$

On obtient pour les variétés parallèles à V_m dans V_n le même système différentiel (3) que dans R_n; ce système définit le transport parallèle intrin-

sèque à V_m des vecteurs normaux. La condition du § 4 reste encore valable pour V_n. Les équations de structure de l'espace V_n étant différentes de celles de R_n, la condition (4) est remplacée par la suivante:

$$\sum_{i=1}^{m} [\omega_{i\alpha}\, \omega_{i\beta}] = \Omega_{\alpha\beta}.$$

Les formes quadratiques extérieures définissant la courbure riemannienne de l'espace V_n, tandis que la condition énoncée au § 3 tombe en général en défaut.

§ 6. Le système de ∞^m normales MM^* communes à deux variétés parallèles V_m et $V_m{}^*$ dans R_n est une congruence (K) en ce sens qu'il existe m foyers sur chaque droite, m variétés focales, et que le système des droites peut être décomposé de m manières différentes en ∞^{m-1} surfaces développables.

Pour le démontrer choisissons les vecteurs tangents $\mathbf{I}_i$ comme il a été indiqué au § 3: choisissons ensuite comme vecteurs normaux $\mathbf{I}_\alpha$ les vecteurs que l'on obtient par le transport parallèle intrinsèque à V_m des vecteurs normaux orthogonaux $\mathbf{I}_\alpha{}^0$ choisis arbitrairement en un point M_0 de la variété.

Il est bien évident que, le repère étant ainsi choisi, toutes les quantités $\omega_{\alpha\beta}$ $(\alpha, \beta = m+1, \ldots, n)$ sont identiquement nulles. Une congruence K est définie par l'équation:

$$\mathbf{P} = \mathbf{M} + t \sum_{\alpha=m+1}^{n} c_\alpha \mathbf{I}_\alpha, \qquad (c_\alpha = \text{const}) \tag{6}$$

t désignant le paramètre d'un point variable sur une droite de K. On a les m foyers en posant:

$$\omega_j = 0 \text{ pour } j \neq i; \quad 1 - t \sum_{\alpha=m+1}^{n} c_\alpha \gamma_{i\alpha i} = 0. \tag{7}$$
$$(i = 1, 2, \ldots, m)$$

Les développables de K correspondent aux courbes formant le système orthogonal conjugué dans V_m.

Les systèmes de droites de cette espèce en été considérés par Pinte [5].

§ 7. A chaque variété V_m à torsion gaussienne nulle correspondent, comme le montre (6), ∞^{n-m-1} congruences K. Les foyers de ces congruences situés sur les droites passant par un point donné M de V_m forment m hyperplans R_{n-m-1} dans l'espace R_{n-m} normal à V_m en M.

On peut aussi obtenir ces hyperplans comme intersection de l'espace normal en M et des m espaces normaux aux points M_i' infiniment voisins de M, situés sur m courbes du système orthogonal conjugué (§ 3) passant par M.

Institut de Mathématiques et de Mécanique
de l'Université de Moscou.

Manuscrit reçu
le 25. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] Cartan, Mémorial des sciences mathématiques, fasc. IX, 1925. [2] C. Burstin. Ein Beitrag zur Theorie der Parallelhyperflachen, T. 1—2; Мат. сборник, т. 37, стр. 23—40, 1930. Recueil Mathématique, t. 37, p. 23—40, 1930. [3] Cartan, l. c., p. 51. [4] Cartan, l. c., p. 47.—Bortolotti, Memorie Accad. Bologna, (8), t. 7, p. 11—20, 1929—1930. [5] Pinte, C. R., t. 193, p. 630—632, 1931.

МАТЕМАТИКА

Л. М. ШИФНЕР

О СТЕПЕНИ МАТРИЦЫ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 15 II 1935)

И. А. Лаппо-Данилевский в своем мемуаре по общей теории функций от матриц дает несколько выражений для степени матрицы. Все эти выражения предполагают знание элементарных делителей матрицы, возводимой в степень. Однако, очевидно, что в случае целой и положительной степени можно не требовать знания характеристических чисел матрицы. В самом деле целую и положительную степень U^m матрицы U можно получить путем простого перемножения. Общий закон составления членов U^m при перемножении, однако, трудно уловить. В своей работе „О степени матрицы“ (которая будет напечатана в ближайшем будущем) автор, исходя из формулы Сильвестера (Sylvester), устанавливает следующее выражение для степени матрицы:

$$U^m = \sum_{\sum_{k,l}\pi_{kl}=m} u_{11}^{\pi_{11}} \dots u_{1n}^{\pi_{1n}} \dots u_{n1}^{\pi_{n1}} \dots u_{nn}^{\pi_{nn}} N_\pi \Delta_\pi \begin{Vmatrix} A_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & A_2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_n \end{Vmatrix}$$

В этой формуле π обозначает матрицу показателей

$$\pi = \|\pi_{kl}\|,$$

от которой зависит матрица Δ_π и число N_π;

$$\Delta_\pi = \|\delta_{\pi-e_{kl}}\|$$

формула, в которой δ_M обобщенный символ Кронекера (Kronecker).

$$\delta_M \begin{cases} =1 & \left(\text{если } \sum_{l=1}^{n} m_{kl} = \sum_{l=1}^{n} m_{lk}; \quad k=1, 2, \dots, n\right) \\ =0 & \text{(в прочих случаях)} \end{cases}$$

и

$$e_{kl} = \|\varepsilon_{pq}\|; \quad \varepsilon_{pq} \begin{cases} =1 & \text{(если } p=k;\ q=l) \\ =0 & \text{(в прочих случаях)} \end{cases}$$

$$N_\pi = \text{алг. доп.} \left\| \begin{matrix} \pi_1 - \pi_{11} & -\pi_{12} & \dots & -\pi_{1n} \\ -\pi_{21} & \pi_2 - \pi_{22} & \dots & -\pi_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ -\pi_{n1} & -\pi_{n2} & \dots & \pi_n - \pi_{nn} \end{matrix} \right\|_{qp},$$

причем через π_k обозначено

$$\pi_k = \sum_{l=1}^{n} \pi_{kl},$$

а p и q таковы, что

$$\delta_{\pi-e_{pq}} = 1.$$

Числа A_k равны

$$A_k = \frac{(\pi_1 - 1)!}{\pi_{11}! \dots \pi_{1n}!} \cdots \frac{(\pi_{k-1} - 1)!}{\pi_{k-11}! \dots \pi_{k-1n}!} \cdot \frac{\pi_k!}{\pi_{k1}! \dots \pi_{kn}!} \cdot \frac{(\pi_{k+1} - 1)!}{\pi_{k+11}! \dots \pi_{k+1n}!} \cdots \frac{(\pi_n - 1)!}{\pi_{n1}! \dots \pi_{nn}!} \cdot$$
$$(k = 1, 2, \dots, n)$$

Для предельных случаев, когда одно (или несколько) из чисел π_k равно нулю, приведение подобных членов нужно делать не в выражении для N_π, а в выражении, полученном после перемножения N_π на стоящую направо диагональную матрицу (следствие того факта что $0! = 1$, а не 0).

Математический институт им. В. А. Стеклова.
Академия Наук СССР. Москва.

Поступило
15 II 1935.

MATHEMATICS

ON THE m-TH POWER OF A MATRIX

By L. M. SCHIEFNER

(*Communicated by I. M. Vinogradow, Member of the Academy, 15. II. 1935*)

We give in this paper the expression

$$U^m = \sum_{\sum_{k,l} \pi_{kl} = m} u_{11}^{\pi_{11}} \dots u_{1n}^{\pi_{1n}} \dots u_{n1}^{\pi_{n1}} \dots u_{nn}^{\pi_{nn}} N_\pi \Delta_\pi \left\| \begin{matrix} A_1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & A_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & A_n \end{matrix} \right\|$$

for the m-th power of the matrix

$$U = \left\| \begin{matrix} u_{11} \cdots u_{1n} \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ u_{n1} \cdots {}_{nn}u \end{matrix} \right\|$$

The matrix Δ_π is

$$\Delta_\pi = \| \delta_{\pi - e_{kl}} \|,$$

where

$$\delta_M \begin{cases} = 1 & \left(\text{if } \sum_{l=1}^{n} m_{kl} = \sum_{l=1}^{n} m_{lk}; \quad k = 1, 2, \dots, n \right) \\ = 0 & \text{(in the other cases)} \end{cases}$$

and

$$e_{kl} = \| \varepsilon_{pq} \| \qquad \varepsilon_{pq} \begin{cases} = 1 & \text{(if } p = k; \quad q = l) \\ = 0 & \text{(in the other cases)} \end{cases}$$

The number N_π is

$$N_\pi = \text{algebraic complement} \left\{ \left\| \begin{matrix} \pi_1 - \pi_{11} & -\pi_{12} \cdots & -\pi_{1n} \\ -\pi_{21} & \pi_2 - \pi_{22} \cdots & -\pi_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ -\pi_{n1} & -\pi_{n2} & \cdots & \pi_n - \pi_{nn} \end{matrix} \right\| \right\}_{qp},$$

where

$$\pi_k = \sum_{l=1}^{n} \pi_{kl}$$

and p and q are such that

$$\delta_{\pi - e_{pq}} = 1.$$

The numbers A_k are

$$A_k = \frac{(\pi_1 - 1)!}{\pi_{11}! \dots \pi_{1n}!} \dots \frac{(\pi_{k-1} - 1)!}{\pi_{k-11}! \dots \pi_{k-1n}!} \cdot \frac{\pi_k!}{\pi_{k1}! \dots \pi_{kn}!} \cdot \frac{(\pi_{k+1} - 1)!}{\pi_{k+11}! \dots \pi_{k+1n}!} \dots \frac{(\pi_n - 1)!}{\pi_{n1}! \dots \pi_{nn}!}.$$
$$(k = 1, 2, \dots, n)$$

V. Steklоff Mathematical Institute,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
15. II. 1935.

ФИЗИКА

Ю. А. КРУТКОВ, член-корреспондент Академии Наук СССР, и **В. А. ДМИТРИЕВ**

К ТЕОРИИ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ

МАЛЫЕ КОЛЕБАНИЯ СИСТЕМЫ С n СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

В трех заметках один из нас развил общий метод для решения „линейных задач“ теории броуновского движения (1). Здесь мы применим этот метод к системе с n степенями свободы, совершающей малые колебания. Три заметки мы цитируем далее как I, II, III.

1. Приведем „механические уравнения“ задачи (при отсутствии „случайных сил“) к виду

$$\dot{v}_r = -\sum_{s=1}^{n} b_{rs} v_s - \omega_r^2 x_r, \qquad \dot{x}_r = v_r; \tag{1}$$

тогда мы должны найти решения для следующей системы (I [13]):

$$\dot{\lambda}_r = \sum_{s=1}^{n} b_{sr} \lambda_s - \mu_r, \qquad \dot{\mu}_r = \omega_r^2 \lambda_r, \tag{2}$$

присоединенной (адъюнгированной) к (1) (II, 4, 5). Здесь, так как мы рассматриваем малые колебания, b_{rs} и ω_r^2 — постоянные и мы полагаем

$$b_{rs} = \frac{b_{rs} + b_{sr}}{2} + \frac{b_{rs} - b_{sr}}{2} = B_{rs} + \beta_{rs}, \quad (B_{rs} = B_{sr}, \quad \beta_{rs} = -\beta_{sr}). \tag{3}$$

Если $a_{r\alpha} e^{\nu_\alpha t}$ одно из решений системы (1), то, так как (2) присоединенная система, имеем:

$$e^{\nu_\alpha t} \left(\sum_{r=1}^{n} a_{r\alpha} \lambda_r + \sum_{r=1}^{n} a_{n+r,\alpha} \mu_r \right) = A_\alpha, \qquad (\alpha = 1, 2, \dots, 2n) \tag{4}$$

где A_α произвольные постоянные. Мы предполагаем, что вещественные части всех ν_α отрицательны:

$$\nu_\chi = -\varkappa_\chi + i\sigma_\chi, \tag{5}$$

т. е.

$$A_\chi = e^{(-\varkappa_\chi + i\sigma_\chi)t} \left(\sum_{r=1}^{n} a_{r\chi} \lambda_r + \sum_{r=1}^{n} a_{n+r,\alpha} \mu_r \right). \tag{6}$$

Эти выражения для A_α, которые известны, если решена „механическая задача“ (6), должны быть подставлены в (I[14]). Для $t \to \infty$ все они стремятся к нулю.

2. Чтобы довести решение до конца, нужно еще определить функцию $\chi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)$ (I[9], [13']). Для этой цели рассматриваем предельное распределение $t \to \infty$; согласно общих теорем статистической механики оно должно быть каноническим:

$$f(v_1, \ldots, v_n, x_1, \ldots, x_n) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^n \omega_1 \ldots \omega_n e^{-a \sum_{r=1}^{n} (v_r^2 + \omega_r^2 x_r^2)}. \tag{7}$$

С этим f образуем Φ (I[6]):

$$\Phi(\lambda_1, \ldots, \lambda_n, \mu_1, \ldots, \mu_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int e^{-\sum(\lambda_r v_r + \mu_r x_r)} f dv_1 \ldots dv_n dx_1 \ldots dx_n \tag{8}$$

и получаем

$$\Phi = e^{\frac{1}{4a} \sum \left(\lambda_r^2 + \frac{\mu_r^2}{\omega_r^2}\right)}, \quad z = \log \Phi = \frac{1}{4a} \sum \left(\lambda_r^2 + \frac{\mu_r^2}{\omega_r^2}\right). \tag{9}$$

Полагаем в дифференциальном уравнении для z (I[12]) все $Q_r = 0$, и, так как распределение стационарно, $\partial z / \partial t = 0$, тогда получаем:

$$\sum_{r,s} (\lambda_s b_{sr} - \mu_r) \frac{\partial z}{\partial \lambda_r} + \sum_r \omega_r^2 \lambda_r \frac{\partial z}{\partial \mu_r} = \chi(\lambda_1, \ldots, \lambda_n);$$

подставляя (9), получаем:

$$\chi(\lambda_1, \ldots, \lambda_n) = \frac{1}{2a} \sum_{r,s} b_{rs} \lambda_r \lambda_s = \frac{1}{2a} \sum_{r,s} B_{rs} \lambda_r \lambda_s. \tag{10}$$

Если $\mathfrak{F}$ релэева функция рассеяния, то мы, таким образом, имеем

$$\chi(\lambda_1, \ldots, \lambda_n) = \frac{1}{a} \mathfrak{F}(\lambda_1, \ldots, \lambda_n). \tag{10'}$$

3. В общем случае имеем (I[14])

$$z = \frac{1}{2a} \sum_{r,s} B_{rs} \int_0^t \lambda_r \lambda_s \, dt + F(A_1, \ldots, A_{2n}), \tag{11}$$

где вместо A_α нужно подставить их выражения (6) и F — произвольная функция своих аргументов. Для λ_r из (4) получаем

$$\lambda_r = \sum_{\alpha=1}^{2n} a^{r\alpha} A_\alpha e^{-\nu_\alpha t}, \tag{12}$$

откуда

$$\int_0^t \lambda_r \lambda_s \, dt = \sum_{\alpha,\beta=1}^{2n} a^{r\alpha} a^{s\beta} A_\alpha A_\beta \frac{1 - e^{-(\nu_\alpha + \nu_\beta)t}}{\nu_\alpha + \nu_\beta} \tag{13}$$

или, если вместо A_α, A_β подставить их значения (6) и положить

$$\xi_i = \lambda_i \ (i = 1, 2, \ldots, n), \qquad \xi_i = \mu_i \ (i = n+1, \ldots, 2n),$$

$$\int_0^t \lambda_r \lambda_s \, dt = \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} \xi_i \xi_j a_{i\alpha} a_{j\beta} a^{r\alpha} a^{s\beta} \frac{e^{(\nu_\alpha + \nu_\beta)t} - 1}{\nu_\alpha + \nu_\beta}. \tag{14}$$

Умножая на $\frac{B_{rs}}{2a}$ и суммируя по r и s ($r, s = 1, \ldots, n$), получаем первый член в (11) — квадратичную форму λ_r и μ_r (простейший случай $n = 1$ см. I 3, II 6). Введение начального распределения (для $t = 0$) производится так же, как для одной степени свободы (см. II 6). Можно также принять во внимание „систематические“ силы $Q_r(t)$ (для $n = 1$, III 1). Во всех случаях имеем результат: если решена „механическая задача“ (1) [или (1) с прибавлением Q_r], то тем самым принципиально говоря получено и решение „броуновской задачи“.

Научно-исследовательский физический институт Ленинградского государственного университета.

Поступило 15 II 1935.

PHYSIK

ZUR THEORIE DER BROWNSCHEN BEWEGUNG

KLEINE SCHWINGUNGEN EINES SYSTEMS VON n FREIHEITSGRADEN

Von G. KRUTKOW, korrespondierendem Mitglied der Akademie, und V. A. DMITRIJEV

In drei Notizen hat der eine von uns eine allgemeine Methode zur Lösung „linearer Probleme“ der Theorie der Brownschen Bewegung entwickelt(1). Hier wollen wir diese Methode auf den Fall eines Systems von n Freiheitsgraden, welches k l e i n e S c h w i n g u n g e n ausführt, anwenden. Die drei Notizen zitieren wir als I, II, III.

1. Wir bringen die „mechanischen Gleichungen“ des Problems (bei Abwesenheit der „zufälligen Kräfte“) auf die Form:

$$\dot{v}_r = -\sum_{s=1}^{n} b_{rs} v_s - \omega_r^2 x_r, \qquad \dot{x}_r = v_r; \tag{1}$$

dann haben wir folgendes System zu lösen (I [13]):

$$\dot{\lambda}_r = \sum_{s=1}^{n} b_{sr} \lambda_s - \mu_r, \qquad \dot{\mu}_r = \omega_r^2 \lambda_r, \tag{2}$$

welches zu (1) adjungiert ist (II 4, 5). Hier sind, da wir kleine Schwingungen betrachten, die b_{rs} und die ω_r^2 Konstanten und wir setzen

$$b_{rs} = \frac{b_{rs} + b_{sr}}{2} + \frac{b_{rs} - b_{sr}}{2} = B_{rs} + \beta_{rs}, \quad (B_{rs} = B_{sr}, \quad \beta_{rs} = -\beta_{sr}). \tag{3}$$

Ist $a_{r\alpha} e^{\nu_\alpha t}$ eine der Lösungen von (1), so hat man, da (2) das adjungierte System ist:

$$e^{\nu_\alpha t}\left(\sum_{r=1}^{n} a_{r\alpha}\lambda_r + \sum_{r=1}^{n} a_{n+r,\alpha}\mu_r\right) = A_\alpha, \qquad (\alpha = 1, 2, \ldots, 2n) \tag{4}$$

wo die A_α die $2n$ willkürlichen Konstanten sind. Nun wollen wir voraussetzen, dass die reellen Teile aller ν_α negativ sind:

$$\nu_\alpha = -\varkappa_\alpha + i\sigma_\alpha, \tag{5}$$

es ist also

$$A_\alpha = e^{(-\varkappa_\alpha + i\sigma_\alpha)t}\left(\sum_{r=1}^{n} a_{r\alpha}\lambda_r + \sum_{r=1}^{n} a_{n+r,\alpha}\mu_r\right). \tag{6}$$

Diese Ausdrücke für A_α, die bekannt sind, wenn das „mechanische Problem“ (1) gelöst ist, müssen in (I[14]) eingesetzt werden. Für $t\to\infty$ gehen sie alle gegen Null.

2. Um die Lösung zu Ende zu führen müssen wir noch die Funktion $\chi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)$ (s. I[9], [13′]) bestimmen. Zu diesem Zwecke betrachten wir die Grenzverteilung $t\to\infty$; nach allgemeinen Sätzen der statistischen Mechanik muss sie k a n o n i s c h sein:

$$f(v_1, \ldots, v_n, x_1, \ldots, x_n) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^n \omega_1 \ldots \omega_n e^{-a\sum_{r=1}^{n}(v_r^2+\omega_r^2 x_r^2)}. \tag{7}$$

Mit diesem f bilden wir (I[6]):

$$\Phi(\lambda_1, \ldots, \lambda_n, \mu_1, \ldots, \mu_n) = \int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int e^{-\sum(\lambda_r x_r + \mu_r v_r)} f\, dv_1 \ldots dv_n\, dx_1 \ldots dx_n \tag{8}$$

und erhalten

$$\Phi = e^{\frac{1}{4a}\sum\left(\lambda_r^2 + \frac{\mu_r^2}{\omega_r^2}\right)}, \qquad z = \log\Phi = \frac{1}{4a}\sum\left(\lambda_r^2 + \frac{\mu_r^2}{\omega_r^2}\right). \tag{9}$$

Wir setzen nun in der Differertialgleichung für z (I[12]) alle $Q_r = 0$ und, da die Verteilung stationär ist, $\partial z/\partial t = 0$ und erhalten

$$\sum_{r,s}(\lambda_s b_{sr} - \mu_r)\frac{\partial z}{\partial \lambda_r} + \sum_r \omega_r^2 \lambda_r \frac{\partial z}{\partial \mu_r} = \chi(\lambda_1, \ldots, \lambda_n);$$

wenn wir nun [9] einsetzen, so folgt

$$\chi(\lambda_1, \ldots, \lambda_n) = \frac{1}{2a}\sum_{r,s} b_{rs}\lambda_r\lambda_s = \frac{1}{2a}\sum_{r,s} B_{rs}\lambda_r\lambda_s. \tag{10}$$

Ist $\mathfrak{F}$ die Rayleighsche Zerstreungsfunktion, so ist also

$$\chi(\lambda_1, \ldots, \lambda_n) = \frac{1}{a}\mathfrak{F}(\lambda_1, \ldots, \lambda_n). \tag{10′}$$

3. Im allgemeinen Falle hat man also (I[14])

$$z = \frac{1}{2a}\sum_{r,s} B_{rs}\int_0^t \lambda_r\lambda_s\, dt + F(A_1, \ldots, A_{2n}), \tag{11}$$

wo statt der A_α ihre Ausdrücke (6) einzusetzen sind und F eine willkürliche Funktion ihrer Argumente bedeutet. Für die λ_r hat man aus (4)

$$\lambda_r = \sum_{\alpha=1}^{2n} a^{r\alpha} A_\alpha e^{-\nu_\alpha t}, \tag{12}$$

also

$$\int_0^t \lambda_r\lambda_s\, dt = \sum_{\alpha,\beta=1}^{2n} a^{r\alpha}a^{s\beta}A_\alpha A_\beta \frac{1-e^{-(\nu_\alpha+\nu_\beta)t}}{\nu_\alpha+\nu_\beta} \tag{13}$$

und, wenn wir statt A_α, A_β ihre Werte (6) einsetzen und ausserdem

$$\xi_i = \lambda_i \ (i = 1, 2, \ldots, n), \qquad \xi_i = \mu_i \ (i = n+1, \ldots, 2n)$$

setzen.

$$\int_0^t \lambda_r \lambda_s \, dt = \sum_{\alpha, \beta}{}' \sum_{i, j}{}' \xi_i \xi_j a_{i\alpha} a_{j\beta} a^{r\alpha} a^{s\beta} \frac{e^{(\nu_\alpha + \nu_\beta)t} - 1}{\nu_\alpha + \nu_\beta}. \tag{14}$$

Multiplikation mit $\frac{B_{rs}}{2n}$ und Summation nach r und s ($r, s = 1, \ldots, n$) liefert uns schliesslich das erste Glied in (11) — eine quadratische Form in den λ_r und μ_s (für den einfachsten Fall $n = 1$, s. 13, II 6). Die Anpassung an den Anfangszustand (für $t = 0$) wird auf dieselbe Art ausgeführt, wie für einen Freiheitsgrad (s. II 6). Auch können „systematische" Kräfte $Q_r(t)$ in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden (für $n = 1$, III 1). In jedem Falle hat man das Ergebnis: ist das „mechanische Problem" (1) (resp. (1) durch die Q_r ergänzt) gelöst, so hat man damit prinzipiell auch die Lösung des „Brownschen Problems" gewonnen.

Physikalisches Forschungsinstitut
der Universität Leningrad.

Eingegangen
d. 15. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] ДАН, I, № 8, 480; III, № 4, 215; IV, № 8, 120. C. R. Acad. Sci. USSR, I, № 8, 482; III, № 4, 218; IV, № 8, 122.

ФИЗИКА

Д. М. ВОЛКОВ

ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА ДЛЯ ПЛОСКОЙ ВОЛНЫ ОПРЕДЕЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 20 II 1935*)

Рассматривается релятивистский квантовый электрон в поле, скалярный потенциал которого $A_0 = 0$, и вектор потенциал

$$\mathcal{A} = \vec{a} \cos 2\pi\nu \left| t - \frac{\vec{n}\vec{w}}{c} + \alpha^0 \right| = \vec{a} \cos \varphi.$$

Уравнение Дирака запишется в виде*

$$\left\{ \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right) - \rho_1 mc \right\} \psi(x, t) = D\psi(x, t) = 0. \tag{1}$$

Преобразованиями, аналогичными приведенным у Дирака на стр. 288 (путем изменения порядка множителей), можно показать, что

$$DD' = \left\{ \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right) + \rho_1 mc \right\} \left\{ \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{e}{c} A \right) - \rho_1 mc \right\} = \left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right)^2 - m^2 c^2 - \frac{\hbar e}{c} \left(\sigma, \vec{H} \right) + \tag{2}$$

$$+ i\rho_1 \frac{\hbar e}{c} \left(\sigma, \vec{E} \right),$$

* Обозначения см. в книге Поль Дирака „Основы квантовой механики", стр. 282, 283, ГТТИ, 1932.

где $\vec{H}$ — магнитное, $\vec{E}$ — электрическое внешнее поле,

$$\vec{H}=\operatorname{rot}A=-\frac{2\pi\nu}{c}\left[\vec{a},\vec{n}\right]\sin\varphi,\qquad \vec{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t}=\frac{2\pi\nu}{c}\vec{a}\sin\varphi. \tag{3}$$

Возьмем теперь уравнение

$$-DD'Z(xt)=\left\{\frac{\hbar^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}-2i\hbar\frac{e}{c}a_k\cos\varphi\frac{\partial}{\partial x_k}+\frac{e^2}{c^2}\cos^2\varphi+\right.$$
$$\left.+m^2c^2+g\sin\varphi\right\}Z(xt)=0 \tag{4}$$

(в каждом члене, содержащем знак k, нужно суммировать по k от 1 до 3).

Здесь положено

$$-\frac{2\pi\nu\hbar e}{c^2}\left\{(\sigma,[\vec{a},\vec{n}])+i\left(\alpha\vec{a}\right)\right\}=-\frac{2\pi\nu\hbar ie}{c^2}\left[\alpha\vec{n}+1\right]\left(\alpha\vec{a}\right)=g$$

и принято во внимание, что

$$\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_k}a_k\cos\varphi=\left(\vec{a},\vec{n}\right)\cos\varphi=0,$$

так как $\left(\vec{a},\vec{n}\right)=\vec{a}\,\vec{n}=0$, что является следствием уравнений Максвелла. Пусть p вектор количества движения свободного электрона и E его энергия.

$$\frac{E^2}{c^2}=p^2+m^2c^2=p_1^2+p_2^2+p_3^2+m^2c^2. \tag{5}$$

Будем искать решение уравнения (4) в форме

$$Z=e^{-\frac{i}{\hbar}[Et-px]+f(\varphi)}, \tag{6}$$

где $f(\varphi)$ матричная функция, обладающая свойством $ff'=f'f$. Вставляя в уравнение (4) и выполняя операции дифференцирования, находим дифференциальное уравнение относительно $f(\varphi)$

$$f'(\varphi)=\frac{1}{4\pi\nu\hbar i\left[\frac{E}{c}-np\right]}\left[gc\sin\varphi+2e(a,p)\cos\varphi+\frac{a^2e^2}{4c}(1+\cos2\varphi)\right],$$

откуда

$$Z=e^{-\frac{i}{\hbar}[Et-p]+g_1\cos\varphi+\frac{e(ap)}{2\pi\nu\hbar i\left[\frac{E}{c}-np\right]}\sin\varphi+\frac{a^2e^2}{16\pi\nu\hbar ic\left[\frac{E}{c}-np\right]}(2\varphi+\sin2\varphi)}, \tag{7}$$

где

$$g_1=\frac{e}{2c\left[\frac{E}{c}-np\right]}(1+\alpha n)(\alpha,\vec{a})$$

и Z^0 постоянная матрица, зависящая, вообще говоря, от непрерывных параметров $p_1p_2p_3$.

Если Z удовлетворяет уравнению (4), то

$$\psi_p = D' Z = \left\{ \frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha_x - i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right) - \rho_3 mc \right\} Z(xt) \qquad (8)$$

будет уже решением уравнения Дирака (1).

Выполняя операции указанные в фигурной скобке равенства (8), принимая во внимание следующие свойства матрицы g_1,

$$g_1^2 = 0, \qquad [1 - \alpha n] g_1 = 0 \qquad (9)$$

и некоторые векторные тождества, окончательно найдем для ψ_p две следующие аналитические формы:

$$\psi_p = (1 - g_1^+ \cos\varphi)\, e^{-\frac{i}{\hbar}S}\, \psi_0^0,$$

где

$$S = \frac{(ap)e}{2\pi\nu\left[\frac{E}{c} - np\right]} \sin\varphi + \frac{\vec{a}^2 e^2}{16\pi\nu c\left[\frac{E}{c} - np\right]} (2\varphi + \sin 2\varphi),$$

$$\psi_0^0 = \left\{ \frac{E}{c} - \alpha p - \rho_3 mc \right\} Z^0 \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px]} \qquad (10)$$

или

$$\psi_p = e^{\gamma}\psi_0^0, \qquad \gamma = -g_1^+ \cos\varphi - \frac{i}{\hbar}S, \qquad g_1^+ = \frac{e(\alpha a)(1 + \alpha n)}{2c\left[\frac{E}{c} - np\right]}. \qquad (11)$$

Так как ψ_p обычно берется состоящей из одного столбца, Z^0 следует заменить на ψ^0, состоящую из одного столбца (например первого).

Общий интеграл ψ_p зависит, как и следовало ожидать, от произвольного вещественного вектора p, который имеет смысл вектора количества движения электрона, освобожденного от действия поля.

Как показывает равенство (11), ψ_p есть произведение двух периодических функций с различными периодами $\frac{1}{\nu}$ и $\frac{1}{V}$, где V частота, связанная с E соотношением $hV = E + \frac{a^2 e^2}{4c\left[\frac{E}{c} - np\right]}$. Если отношение $\frac{\nu}{V}$ рационально, это произведение будет так же некоторой периодической функцией.

Общее решение дается выражением $\int c(p)\cdot\psi_p\cdot dp$, интеграл понимается как трехкратный $dp = dp_1\, dp_2\, dp_3$, $c(p)$ — произвольная матрица, подчиненная условию существования интеграла, в случае если область интегрирования не конечна.

Решение для случая, когда внешнее поле имеет исчислимый спектр по ν, α^0 (и некоторые другие результаты), печатается отдельно.

Научно-исследовательский институт математики и механики при Ленинградском государственном университете.

Поступило 20. II. 1935.

PHYSIQUE

SOLUTION EXACTE DE L'ÉQUATION DE DIRAC POUR UNE ONDE PLANE DE FRÉQUENCE DÉTERMINÉE

Par. D. M. VOLKOV

(*Présenté par S. I. Wawilow, de l'Académie, le 20. II. 1935*)

Nous considérons un électron quantique relativiste dans un champ, dont le potentiel scalaire $A_0 = 0$ et le vecteur potentiel

$$A = \vec{a} \cos 2\pi\nu \left[t - \frac{\vec{n}\vec{x}}{c} + \alpha^0 \right] = a \cos \varphi.$$

L'équation de Dirac s'écrira sous la forme:*

$$\left\{ \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right) - \rho_3 mc \right\} \psi(xt) = D\psi(x, t) = 0. \tag{1}$$

A l'aide de transformations analogues à celles données chez Dirac, (en faisant varier l'ordre des facteurs), on peut montrer que

$$DD' = \left\{ \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right) + \rho_3 mc \right\} \left\{ \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{e}{c} A \right) - \rho_3 mc \right\} = \left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 - \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right)^2 - m^2 c^2 - \frac{\hbar e}{c} \left(\sigma, \vec{H} \right) + \tag{2}$$

$$+ i\rho_1 \frac{\hbar e}{c} \left(\sigma, \vec{E} \right),$$

où $\vec{H}$ est le champ magnétique extérieur, $\vec{E}$ le champ électrique

$$\vec{H} = \operatorname{rot} A = -\frac{2\pi\nu}{c} \left[\vec{a}, \vec{n} \right] \sin \varphi, \qquad \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} = \frac{2\pi\nu}{c} \vec{a} \sin \varphi. \tag{3}$$

Envisageons maintenant l'équation

$$-DD' Z(xt) = \left\{ \frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} - 2i\hbar \frac{e}{c} a_k \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e^2}{c^2} \cos^2 \varphi + \right.$$

$$\left. + m^2 c^2 + g \sin \varphi \right\} Z(xt) = 0 \tag{4}$$

(Dans chaque membre contenant k il faut effectuer la sommation d'après k de 1 à 3). Ici, il a été posé

$$-\frac{2\pi\nu\hbar e}{c^2} \left\{ (\sigma, [\vec{a}, \vec{n}]) + i \left(\alpha \vec{a} \right) \right\} = -\frac{2\pi\nu\hbar i e}{c^2} \left[\alpha \vec{n} + 1 \right] \left(\alpha \vec{a} \right) = g$$

et pris en considération que

$$\sum_{k=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_k} a_k \cos \varphi = \left(\vec{a}, \vec{n} \right) \cos \varphi = 0,$$

* Voir pour les désignations le livre de Paul Dirac: „Principles of Quantum Mechanics".

puisque $\left(\vec{a}, \vec{n}\right) = \vec{a}\,\vec{n} = 0$, ce qui est une conséquence des équations de Maxwell.

Soit p le vecteur de quantité de mouvement de l'électron libre et E son énergie.

$$\frac{E^2}{c^2} = p^2 + m^2 c^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m^2 c^2. \tag{5}$$

Nous chercherons la solution de l'équation (4) sous la forme

$$Z = e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px] + f(\varphi)}, \tag{6}$$

où $f(\varphi)$ est une fonction de matrice jouissant de la propriété $ff' = f'f$.

Portant dans l'équation (4) et effectuant les opérations de différentiation nous trouvons l'équation différentielle par rapport à $f(\varphi)$

$$f'(\varphi) = \frac{1}{4\pi\nu\hbar i\left[\frac{E}{c} - np\right]}\left[gc\sin\varphi + 2e(a, p)\cos\varphi + \frac{e^2 e^2}{4c}(1 + \cos 2\varphi)\right],$$

d'où

$$Z = e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px] + g_1\cos\varphi + \frac{e(ap)}{2\pi\nu\hbar i\left[\frac{E}{c} - np\right]}\sin\varphi + \frac{a^2 e^2}{16\pi\nu\hbar i c\left[\frac{E}{c} - np\right]}(2\varphi + \sin 2\varphi)}, \tag{7}$$

où

$$g_1 = \frac{e}{2c\left[\frac{E}{c} - np\right]}(1 + \alpha n)(\alpha, \vec{a})$$

et Z^0 une matrice constante dépendant, d'une façon générale, des paramètres continus $p_1 p_2 p_3$.

Si Z satisfait à l'équation (4), alors

$$\psi_p - D'Z = \left\{\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right) - \rho_3 mc\right\} Z(xt) \tag{8}$$

sera déjà une solution de l'équation de Dirac (1).

En effectuant les opérations indiquées dans la parenthèse figurée de l'égalité (8) et tenant compte des propriétés de la matrice g_1:

$$g_1^2 = 0, \qquad [1 - \alpha n]\, g_1 = 0 \tag{9}$$

et de quelques identités vectorielles, nous trouverons en définitive pour ψ_p les deux formes analytiques suivantes

$$\psi_p = (1 - g_1^+ \cos\varphi)\, e^{-\frac{i}{\hbar}S}\, \psi_0^0,$$

où

$$S = \frac{(ap)e}{2\pi\nu\left[\frac{E}{c} - np\right]}\sin\varphi + \frac{\vec{a^2}e^2}{16\pi\nu c\left[\frac{E}{c} - np\right]}(2\varphi + \sin 2\varphi)$$

$$\psi_0^0 = \left\{\frac{E}{c} - \alpha p - \rho_3 mc\right\} Z^0 \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px]} \tag{10}$$

ou

$$\psi_p = e^{\gamma}\psi_0^0, \qquad \gamma = -g_1^+\cos - \frac{i}{\hbar}S, \qquad g_1^+ = \frac{e(\alpha a)(1 + \alpha n)}{2c\left[\frac{E}{c} - np\right]}. \tag{11}$$

Puisque ψ_p est pris habituellement comme consistant d'une seule colonne, Z° est à remplacer par ψ°, consistant d'une colonne (par exemple, la première).

L'intégrale générale ψ_p consiste, comme il fallait, du reste, s'y attendre, d'un facteur réel arbitraire p ayant le sens d'un vecteur de quantité de mouvement de l'électron libéré de l'action du champ.

Ainsi que le montre l'égalité (11), ψ_p est un produit de deux fonctions périodiques, à périodes distinctes, $\frac{1}{\nu}$ et $\frac{1}{V}$, où V est une fréquence liée à E par la relation $hV = E + \frac{a^2 e^2}{4c\left[\frac{E}{c} - np\right]}$. Si le rapport $\frac{\nu}{V}$ est rationnel, ce produit sera également une certaine fonction périodique.

La solution générale est donnée par l'expression $\int c(p) \cdot \psi_p \cdot dp$, l'intégrale est considérée comme triple $dp = dp_1\, dp_2\, dp_3$, $c(p)$ est une matrice arbitraire assujettie à la condition d'existence de l'intégrale, au cas où le domaine d'intégration n'est pas fini.

La solution pour le cas lorsque le champ extérieur a un spectre calculable d'après ν, α^0 (et quelques autres résultats) va être publiée d'autre part.

Institut de Mathématiques et de Mécanique de l'Université de Leningrad.

Manuscrit reçu le 20. II. 1935.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Е. А. АНДРЕЕВ

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 29 I 1935)

1. В 1931 г. был открыт верхний предел по давлению для самовоспламенения в кварцевом сосуде стехиометрической смеси этана с кислородом и установлена область воспламенения с тремя пределами в температурном интервале 610—654° С (1).

Было показано, что введение золотой проволоки в реакционный сосуд удлиняло период индукции перед взрывом и уменьшало область термического воспламенения, причем изгиб кривой, дающей три предела воспламенения, исчезал.

Еще сильнее чем золото удлиняли период индукции и повышали предел воспламенения окисляющиеся материалы — железо, медь.

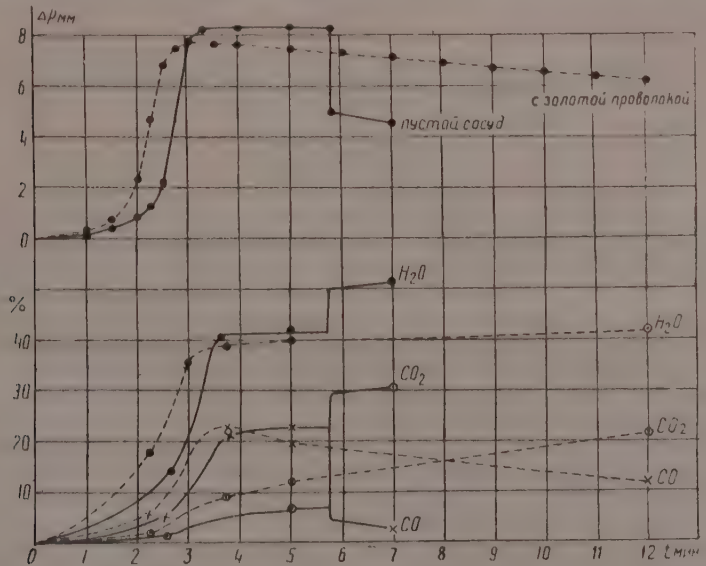
Настоящая работа была предпринята с целью выяснить причины образования верхнего предела по давлению и действия металлической поверхности на пределы воспламенения.

2. Экспериментальные результаты. Кинетика окисления стехиометрической смеси этана с кислородом в кварцевом сосуде (90 мм длина, 30 мм диаметр и 100 см^2 поверхность) изучалась с помощью мембранного манометра и микроанализатора газов. Были получены следующие значения давления для пределов p_2 и p_3 (см. табл. 1). Самый нижний предел p_1 в этой работе не определялся.

Таблица 1 — Table 1

$T°$ C	p_2 mm	p_3 mm
630	62	118
642	70	110
652	88	95

Большая часть опытов по кинетике была проделана при давлениях 61 и 91 мм и температуре 652° С. Давление 61 мм лежит внутри области воспламенения между нижним p_1 и вторым p_2 пределами воспламенения. Сперва опыты были проделаны в пустом сосуде, затем в сосуде, содержащем золотую проволоку 100 мм длиной, 0.3 мм диаметром и поверхностью приблизительно 1 см². Таким образом поверхность проволочки составляла 1% от поверхности сосуда.



Кривую кинетики окисления смеси при 61 мм начального давления в пустом сосуде можно разбить на три периода (см. фигуру).

В первый период окисление этана происходит с увеличением давления со все возрастающей скоростью и с сильным образованием воды и окиси углерода. Сравнительно медленно происходит образование углекислого газа. Экспоненциальный прирост давления со временем совпадает с экспоненциальным ростом количеств воды и окиси углерода. Во второй период давление остается постоянным, и весьма незначительно меняются количества воды, окиси углерода и углекислого газа. В самом конце этого периода происходит вспышка и резкое уменьшение давления, связанное с окислением окиси углерода в углекислый газ. Кроме того, что происходит окисление CO в CO_2, наблюдается скачкообразное увеличение содержания воды на 9.5% и увеличение суммарного количества углекислого газа и окиси углерода на 4.4%. Подсчет показывает, что в дополнение к сгоранию CO сгорает некоторое количество этилена или уксусного альдегида. Дальше наступает третий период реакции, связанный с медленным окислением оставшейся окиси углерода.

При 91 мм начального давления после достижения максимума и истечения некоторого промежутка времени, в течение которого давление остается постоянным, происходит быстрое превращение не взрывного характера окиси углерода в углекислый газ. В максимуме прироста давления достигается содержание окиси углерода 22.4%, то же, что и при начальном давлении 61 мм. Несмотря на незначительное различие в количестве CO_2 (см. табл. 2), кинетика имеет резко отличный характер — взрыва не происходит.

В сосуде с золотой проволочкой кривые кинетики можно разбить на две части. После достижения максимума прироста давления, совпадающего с максимумом процентного содержания окиси углерода, почти сразу начинается убывание давления с приблизительно равномерной скоростью, вспышка отсутствует, и происходит плавное окисление окиси углерода в углекислый газ.

Таблица 2 — Table 2

	$p$mm	H_2O%	CO%	CO_2%
Пустой сосуд — Empty vessel	61	41.8	22.3	6.4
	91	42	22.4	7.8
С золотой проволокой — With gold wire	61	38.6	22.3	8.4

В присутствии золотой проволоки кинетика реакции проходит несколько быстрое. Аналогичные результаты в присутствии других металлов получила Люис (2). Если сравнивать времена достижения половины максимального прироста, то в среднем для давления 61 мм в присутствии золота реакция идет в 1.3 раза скорее, а для давления 91 мм в 1.9 раза скорее, чем без проволоки. Достигается то же 22.3% CO в максимуме, как и в пустом сосуде. Несмотря на одинаковое процентное содержание и одинаковые парциальные давления окиси углерода в обоих случаях, взрыва окиси углерода не происходит.

3. Обсуждение результатов. Можно утверждать, что наличие определенного процента окиси углерода и определенного парциального давления CO является необходимым, но недостаточным условием для взрыва между пределами воспламенения p_1 и p_2 и нельзя сводить явления верхнего предела воспламенения по давлению для углеводородов к верхнему пределу окиси углерода, как это предполагал Садовников (3).

Очевидно, что реакция окисления углеводорода может быть разбита на две последовательные стадии $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow C$. Первая стадия $A \rightarrow B$ заключает в себе реакции образования воды и промежуточных продуктов: альдегидов, кислот, окиси углерода. Вторая стадия $B \rightarrow C$ связана с переходом окиси углорода в углекислый газ. Повидимому, плавное окисление окиси углерода происходит на кварцевой стенке, на которой адсорбирован кислород или на проволочке. Объемное окисление окиси углерода происходит при вспышке.

Увеличение давления или внесение металлической проволочки ускоряет обе стадии окисления углеводорода, но не одинаково. В большей степени происходит ускорение перехода $B \rightarrow$ C.

Взрыв окиси углерода связан с промежуточным продуктом, дающим много центров окисления, который образуется в стадии $A \rightarrow B$. Природа этого продукта нами не была установлена.

Самоускоряющееся окисление можно объяснить каталитическим действием промежуточного продукта B или химической индукцией при переходе $B \rightarrow C$. В первом варианте промежуточный продукт может воз-

действовать на окисление либо как передатчик энергии, либо как передатчик кислорода, и увеличение τ продолжительности жизни продукта B будет ускорять реакцию. При втором варианте переход промежуточного продукта $B \rightarrow C$ и уменьшение времени жизни промежуточного продукта будет ускорять реакцию. Математическое выражение для этого случая дано Семеновым ([4]). Исходя из наших опытных данных, следует предпочесть последнее объяснение.

В заключение выражаю благодарность М. Б. Нейману за ряд ценных советов и постоянный интерес к работе.

Институт химической физики. Лаборатория окисления углеводородов. Ленинград.

Поступило 29 I 1935.

CHEMICAL PHYSICS

THE INFLUENCE OF A METAL SURFACE ON THE KINETICS OF OXIDATION OF ETHANE

By E. A. ANDREJEV

(Communicated by N. N. Semenov, Member of the Academy, 29. I. 1935)

1. In 1931 an upper pressure limit for the combustion of a stoichiometric mixture of ethane and oxygen in a quartz vessel was found, and a region of combustion with three limits within the temperature range 610—654° C was established ([1]).

It was shown that the introduction of a gold wire into the reaction vessel extended the period of induction preceding the explosion and diminished the region of thermal combustion, obliterating in fact the kink in the curve which gave rise to the third combustion limit.

Oxidizable metals such as iron and copper were still more effective in increasing the period of induction and raising the combustion limit.

The present work deals with the causes underlying the existence of an upper pressure limit and with the influence of a metal surface on the combustion limit.

2. Experimental Results. The kinetics of the oxidation of a stoichiometric mixture of ethane and oxygen in a quartz vessel 90 mm long, 30 mm diameter and 100 cm^2 surface, were investigated by means of a membrane manometer and gas micro-analyser. The values obtained for the pressures p_2 and p_3 corresponding to the upper limits are given in Table 1 (p. 611). The lowest limit p_1 was not determined in this work.

A large number of experiments on the kinetics were conducted at 61 and 91 mm pressure and 652° C. The first of these pressures, 62 mm, lies between the first and second limits of combustion p_1 and p_2 respectively, and thus within the region of combustion. The experiments were made first in an empty vessel and then in a vessel containing 100 mm of 0.3 mm gold wire with a surface area of approximately 1 cm^2, so that the area of the wire was equal to about 1% of the surface of the vessel.

The curve showing the kinetics of the oxidation of mixtures, originally at 61 mm, in an empty vessel may be divided into three sections (see the figure, p. 611).

In the first section the oxidation of ethane takes place with increase of pressure which accelerates with time, whilst water and carbon monoxide are formed in large quantities. The formation of carbon dioxide proceeds

comparatively slowly. The exponential increase of pressure with time agrees with the exponential growth in the formation of water and carbon monoxide. In the second section the pressure remains constant and the changes in the amounts of water, CO, and CO_2 are quite insignificant. At the end of this section a flash occurs, and the pressure suddenly falls as a result of the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide. In addition to the latter reaction, a sudden increase of 9.5% in the amount of water and an increase in the total carbon monoxide and carbon dioxide content of 4.4% is observed to occur. Calculations show that a certain amount of ethylene or acetaldehyde is burnt in addition to the CO. Finally, in the third section, a slow oxidation of the remaining CO takes place.

With an initial pressure of 91 mm the pressure rises to a maximum and remains constant for a certain interval of time, after which a rapid, non-explosive conversion of carbon monoxide into carbon dioxide occurs. The amount of carbon monoxide present when the pressure is at a maximum is 22.4%, which is the same as that obtained with an initial pressure of 61 mm. In spite of the insignificant difference in the CO_2 content (see Table 2, p. 612), the kinetics in the two cases are very different, since at 91 mm there is no explosion.

The kinetics obtained in a vessel containing gold wire may be divided into two sections. After reaching a maximum, which coincides with a maximum in the CO content, the pressure begins to fall almost immediately with a practically constant velocity. There is no flash, and the oxidation of CO proceeds smoothly.

In the presence of a gold wire the kinetics proceed somewhat faster. Similar results were obtained by Lewis ([2]) in the presence of other metals. Thus, if we compare the times required for the pressure increase to reach one half its maximum value, we find that at 61 and 91 mm the reaction is 1.3 and 1.9 times faster than in the absence of the wire. At the maximum, the CO concentration reaches 22.3%, as in the case of an empty vessel. However, in spite of the equal concentration and partial pressures of CO in the two cases, no explosion takes place.

3. Discussion of Results. We may conclude that the presence of a definite concentration and partial pressure of CO is a necessary but not a sufficient condition for the occurrence of an explosion between the combustion limits p_1 and p_2. Thus, the conclusion drawn by Sadovnikov ([3]) that the presence of the upper pressure limit of combustion in hydrocarbons is connected with the upper limit of CO must be revised.

It is clear that the oxidation of a hydrocarbon may be divided into two consecutive stages $A \rightarrow B$ and $B \rightarrow C$. In the first stage, $A \rightarrow B$, reactions involving the production of water and intermediate products, aldehydes, acids, and CO, take place. In the second stage the carbon monoxide is converted into dioxide. Apparently, a steady oxidation of CO takes place at the quartz walls on which O_2 is adsorbed, or on the wire. The homogeneous oxidation of CO takes place with a flash.

An increase in the pressure or the introduction of a metal wire increases the velocity in both stages, but not to the same extent. The greater part of the acceleration occurs in the stage $B \rightarrow C$.

The explosion of carbon monoxide is connected with the intermediate product which forms in the stage $A \rightarrow B$ and provides a number of centres of oxidation. The nature of these products was not determined.

The self-accelerating oxidation of hydrocarbons may be explained on the grounds of either (1) a catalytic action of the intermediate product B,

or (2) chemical induction in the process $B \rightarrow C$. In the first case the intermediate product may act as a carrier of energy or as a carrier of oxygen, so that an increase in τ, the life of the product B, will accelerate the reaction. In the second case the conversion $B \rightarrow C$ and a decrease in the life of the intermediate product should accelerate the reaction. A mathematical expression for this case has been given by Semenov (4). From the data given in this paper it appears that the second hypothesis is to be preferred.

In conclusion I wish to express my thanks to M. B. Neumann for his helpful advice and constant interest in this work.

Institute of Chemical Physics,
Laboratory of Hydrocarbon Oxidation.
Leningrad.

Received
29. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Е. Андреев и М. Нейман, ЖФХ, 4, 33, 1933. E. Andrejev and M. Neumann, Phys. ZS. d. Sow., 4, 14, 1933. [2] J. Lewis, J. Ch. Soc., 58, 1930, 2241, 1930. [3] P. Sadovnikov, Phys. ZS. d. Sow., 4, 743, 1933. [4] N. N. Semenov, ZS. Phys. Ch. (B), 11, 464, 1931.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. С. ЛЯЛИКОВ, И. Р. ПРОТАС и Г. П. ФАЕРМАН

О СМЕЩЕНИИ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНА

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 3 I 1935*)

Положение изоэлектрической точки протеинов неоднократно являлось предметом исследования. Так имеются указания на то, что ряд факторов, в частности, присутствие различных ионов в растворе, влияют на ее положение. Однако систематически этот вопрос никем изучен не был, почему мы и предприняли исследование влияние ионов на положение изоэлектрической точки желатина.

В качестве метода определения изоэлектрической точки нами был использован метод определения максимальной мутности геля желатина.

Известно, что при застуденении золей желатина с различными значениями pH обнаруживается резкое увеличение мутности образующегося геля в области pH, близких к изоэлектрической точке. Это явление было изучено рядом авторов, в частности, Крамером и Декстером, Брифером, Шеппардом, причем Шеппардом и одним из нас (Г. П. Фаерманом) было найдено, что положение изоэлектрической точки, определенное по этому методу, совпадает со значениями, определенными другими способами.

Для количественной характеристики мутности геля желатина измерялись: а) оптическая плотность 1% студня толщиной в 2 см и б) количество света, рассеянного тем же гелем в направлении, перпендикулярном направлению падающего параллельного пучка.

Измерения производились при помощи поляризационного фотометра Мартенса. Предварительные определения изменения поглощения очень мутных эмульсий при их разбавлении показали, что при постоянной толщине поглощающего слоя закон Бэра в довольно широких пределах выполняется с достаточным приближением; это дает право принимать, что

оптическая плотность* пропорциональна количеству рассеивающих частиц (если допустить, что их размеры не изменяются).

Одновременно с рассеянием измерялась и поляризация, а также количество света, деполяризованного при вторичном рассеянии. *p*H измерялось электрометрически, водородным электродом, при 30°C.

Растворы приготовлялись таким образом, что в равных объемах, при постоянных концентрациях желатина и электролита, содержались различные количества кислоты или щелочи. Застуденение производилось при температуре +1.5°C в течение суток, так как предварительными опытами было выяснено, что увеличение мутности геля, наблюдающееся в течение некоторого времени после охлаждения, совершенно прекращается через 18 час. Материалом для исследования служил костный желатин, обеззоленный по Лёбу уксусной кислотой и содержащий 0.006% золы.

Исследовалось влияние NaCl, KCl, KJ, KCNS, CH_3COONa, Na_2SO_4, $Na_2C_2O_4$, $K_4Fe(CN)_6$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Th(NO_3)_4$ в различных концентрациях. Изменение *p*H производилось с помощью кислот и оснований с теми же, что и у соли, анионами и катионами, за исключением опытов с $K_4Fe(CN)_6$, KJ, KCNS, $AlCl_3$, $FeCl_3$ и $Th(NO_3)_4$, в которых изменения производились NaOH и CH_3COOH или HCl.

Полученные результаты приведены в таблице и фиг. 1—2.

Положение и высота максимума помутнения в зависимости от прибавленного электролита

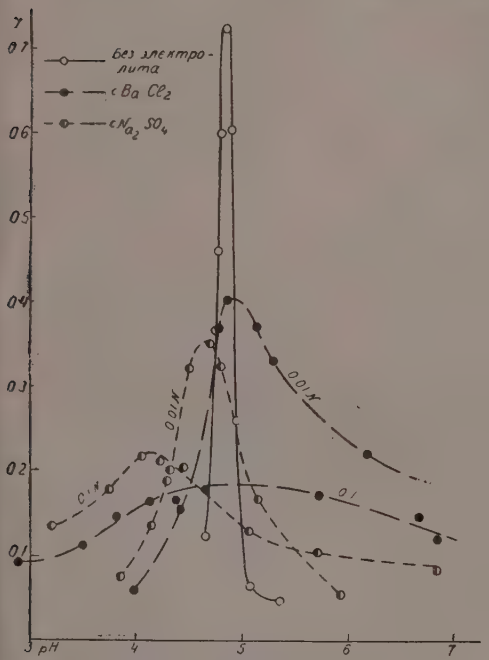
Lage und Höhe des Trübungsmaximums in Abhängigkeit vom zugesetzten Elektrolyten

Прибавленный электролит Zugesetzter Elektrolyt	Концентрация электролита—Konzentration des Elektrolyten					
	0.01 *N*			0.1 *N*		
	*p*H	Относительное количество рассеянного света Relative Menge des zerstreuten Lichtes	Оптическая плотность Optische Dichte	*p*H	Относительное количество рассеянного света Relative Menge des zerstreuten Lichtes	Оптическая плотность Optische Dichte
Без электролита						
Kein Zusatz	4.85	0.726	0.536	—	—	—
$NaC_2H_3O_2$.	4.85	0.440	0.314	4.75	0.226	0.154
$Na_2C_2O_4$ . .	4.78	0.370	0.252	4.45	0.218	0.196
NaCl . . .	4.71	0.434	0.384	4.42	0.226	0.194
KCl	—	—	—	4.50	0.208	0.159
KJ	4.65	0.469	—	4.30	0.338	0.250
KCNS . . .	4.62	0.466	—	3.90	0.413	0.262
Na_2SO_4 . .	4.63	0.352	0.270	4.20	0.216	0.136
$K_4Fe(CN)_6$.	Меньше 4.0 Unter 4.0	Коагуляция Flockung	Больше 0.650 Über 0.650	—	—	—
$BaCl_2$ . . .	4.93	0.408	0.296	Около 5.00 ca. 5.00	0.185	0.200
$CaCl_2$ . . .	4.93	0.362	0.255	Около 5.50 ca. 5.50	0.176	0.100
$Th(NO_3)_4$.	Около 6.50 Ca. 6.50	Коагуляция Flockung	0.660	—	—	—
$AlCl_3$ . . .	5.30	—	0.512	—	—	—
$FeCl_3$ . . .	5.30	—	0.516	—	—	—

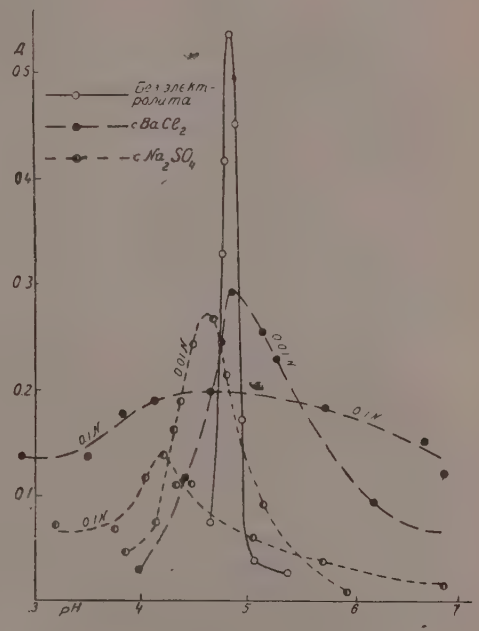
* Последняя определялась в совершенно рассеянном пучке.

Из приведенной таблицы и кривых видно, что анионы смещают максимум помутнения в сторону меньших значений *p*H. Катионы же смещают максимум помутнения в обратную сторону. Единственным обнаруженным нами исключением является ацетат натрия, мало смещающий изоэлектрическую точку даже при концентрации 1 моль на литр.

В большинстве случаев величина смещения тем больше, чем выше концентрация электролита в растворе. Во всех случаях при этом наблюдалось расширение области помутнения, в некоторых случаях асимметричное. Высота максимума, как правило, понижалась по сравнению с высотой максимума для обеззоленного желатина.



Фиг. 1. — Abb. 1.



Фиг. 2. — Abb. 2.

На высоту максимума помутнения и на положение изоэлектрической точки влияют два фактора: валентность иона и его гидратация. Последнее влияние особенно ясно видно на примере одновалентных анионов в 0.1 *N* концентрации, где по высоте максимума и величине смещения они располагаются в следующий ряд: CNS', J', Cl', CH_3COO'.

Одновременно нами снимались кривые титрования и таким образом мы получили данные о связывании водородного и гидроксильного иона и о положении изоионной точки. Оказалось, в согласии с данными Зёренсена и Линдерстрем-Ланга, что, как правило, посторонние ионы на положение изоионной точки не влияют; исключение, повидимому, представляют только многовалентные катионы.

Ход кривых поглощения и рассеяния света, если брать пучек рассеянного света не далеко от места вхождения рассеиваемого света, ана-

логичен, только при больших мутностях количество рассеянного света начинает падать с увеличением мутности (вследствие сильного поглощения).

При возрастании мутности фактор деполяризации сначала падает, а затем начинает расти. Объяснить это явление нам не удалось.

Мы принимаем в настоящей статье, что максимальное помутнение соответствует изоэлектрической точке. Тогда из данных как наших, так и других авторов вытекает, что положение изоэлектрической точки определяется адсорбцией мицеллами желатины не только $H^{\cdot}$ и OH' ионов, но и других ионов, присутствующих в растворе. Последние адсорбируются и в изоэлектрической точке, что явствует из их влияния на положение и высоту максимума. Если предпочтительно адсорбируется анион, то для приведения желатины в изоэлектрическое состояние потребуется бо́льшая концентрация водородного иона; преимущественная адсорбция катиона наоборот перемещает изоэлектрическую точку в область больших pH. Мы видим, что именно такова картина, обычно наблюдаемая в действительности.

Положение изоионной точки, поскольку о нем можно говорить на основании наших опытов, оказалось, в согласии с опытами других авторов, независимым от присутствия прочих ионов.

Исключением являются лишь многовалентные катионы. Это показывает, что находящиеся в растворе ионы $H^{\cdot}$ и OH' вступают с мицеллой в более близкую связь, чем прочие ионы. Можно думать, например, что только они входят в первый слой двойного электрического слоя, остальные же могут участвовать в образовании только второго (диффузного) слоя.

В соответствии с двумя главными факторами, влияющими на стабильность лиофильного коллоида, мутность геля должна зависить: а) от заряда и б) от гидратации мицеллы. Понижение заряда влечет за собой увеличение аггрегации мицелл, понижение гидратации кроме того имеет следствием увеличение разницы между показателями преломления мицеллы и интермицеллярной жидкости. И то и другое влияние повышает мутность геля. При адсорбции ионов меняются оба фактора, причем понижается заряд и происходит дегидратация, что однако в известной степени может парализоваться входящими вместе с ионами частями их гидратной оболочки. Можно думать, что вблизи изоэлектрической точки превалирует влияние последнего обстоятельства, с чем и связано понижение кривой мутности в этой области в присутствии адсорбируемых ионов. В бо́льшем удалении от изоэлектрической точки, где, благодаря заряду, мицелла является боле́е стабильной, наоборот сказывается уменьшение заряда, вследствие чего мутность здесь повышается.

В заключение мы считаем нужным указать, что полученные нами результаты хорошо согласуются с данными Кройта и его школы относительно действия электролитов на лиофильные золи.

Резюме

1. Электролиты смещают pH изоэлектрической точки (максимального помутнения геля) желатина; при этом анионы смещают в кислую сторону, катионы обычно в щелочную.

2. На смещение изоэлектрической точки и высоту максимума мутности влияют два фактора: заряд и гидратация иона.

3. Изменение высоты максимума помутнения в присутствии электролита указывает на то, что и в изоэлектрической точке желатин адсорбирует ионы.

4. С возрастанием концентрации электролитов в растворе уменьшается высота максимума мутности, и изменение ее с изменением *p*H происходит менее резко.

5. Из того, что все ионы так или иначе влияют на изоэлектрическую точку, следует, что принципиально не допустимо определение изоэлектрической точки в присутствии более или менее значительных концентраций электролита, например, в растворах буферов.

Фотографический сектор
Государственного оптического
института. Ленинград.

Поступило
3 I 1935.

PHYSIKALISCHE CHEMIE

ÜBER DIE VERSCHIEBUNG DES ISOELEKTRISCHEN PUNKTES DER GELATINE

Von K. S. LJALIKOV, I. R. PROTAS und G. P. FAERMAN

(*Vorgelegt von I. V. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 3.I.1935*)

Die Lage des isoelektrischen Punktes der Proteïne war mehrfach Gegenstand von Untersuchungen. Es sind Angaben bekannt, dass eine Reihe von Faktoren — insbesondere die Anwesenheit verschiedener Ionen in der Lösung — ihre Lage beeinflussen. Jedoch wurde diese Frage bisher noch niemals systematisch erforscht, weshalb wir es auch unternommen haben, den Einfluss der Ionen auf die Lage des isoelektrischen Punktes der Gelatine zu untersuchen.

Zur Feststellung des isoelektrischen Punktes benutzten wir die Methode der Bestimmung des maximalen Trübungsgrades des Gelatinegels.

Bei der Erstarrung von Gelatinesolen mit verschiedenen *p*H-Werten nimmt bekanntlich für die am isoelektrischen Punkte nahe gelegenen *p*H-Werte der Trübungsgrad der entstandenen Gels steil zu. Diese Erscheinung wurde von einer Reihe von Forschern, inbesondere von Kraemer und Dexter, Briefer, Sheppard untersucht, wobei Sheppard und einer von uns (Faerman) feststellten, dass die durch diese Methode ermittelte Lage des isoelektrischen Punktes mit den Werten übereinstimmt, die nach anderen Verfahren gefunden wurden.

Zur quantitativen Charakteristik des Trübungsgrades des Gelatinegels wurden gemessen: a) die optische Dichte der 1%-igen Gallerte in einer Dicke von 2 cm und b) die Lichtmenge, die durch dieses Gel in der zum einfallenden parallelen Büschel senkrechten Richtung zerstreut wurde.

Die Messungen wurden mittels des Martens'schen Polarisationsphotometers ausgeführt. Vorher angestellte Bestimmungen der Absorptionsänderungen, die bei Verdünnung sehr trüber Emulsionen stattfinden, zeigten, dass das Beersche Gesetz bei konstanter Höhe der absorbierenden Schicht in ziemlich weiten Grenzen und unter genügender Annäherung erfüllt wird; dies berechtigt zur Annahme, dass die optische Dichte* der Menge der die Zerstreuung veranlassenden Partikeln proportional ist (wenn man annimmt, dass sich die Dimensionen der Partikeln nicht verändern).

* Sie wurde in vollkommen zerstreutem Licht ermittelt.

Gleichzeitig mit der Zerstreuung wurde auch die Polarisation, sowie auch die bei nochmaliger Zerstreuung depolarisierte Lichtmenge gemessen. Die *p*H-Werte wurden auf elektrometrischem Wege mittels der Wasserstoffelektrode bei 30°C gemessen.

Die Lösungen wurden derart hergestellt, dass bei konstanten Konzentrationen der Gelatine und des Elektrolyten gleiche Volumina verschiedene Säure- bezw. Alkalimengen enthielten. Die Erstarrung erfolgte im Verlaufe eines Tages bei +1.5°C, da durch Vorversuche festgestellt wurde, dass die Zunahme des Trübungsgrades des Gels, die während einer gewissen Zeit nach der Abkühlung beobachtet wird, nach 18 Stunden vollständig aufhört. Als Untersuchungsmaterial diente Knochengelatine, die durch Behandlung mit Essigsäure nach Loeb von anorganischen Substanzen möglichst befreit wurde, und deren Aschegehalt nur 0.06% betrug. Es wurde der Einfluss von NaCl, KCl, KJ, KCNS, CH_3COONa, Na_2SO_4, $Na_2C_2O_4$, $K_4Fe(CN)_6$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Th(NO_3)_4$ in verschiedenen Konzentrationen untersucht. Die Veränderung der *p*H-Werte wurde durch Säuren und Basen bewirkt, die die gleichen Anionen und Kationen enthielten wie die betreffenden Salze. Eine Ausnahme bildeten nur die Versuche mit $K_4Fe(CN)_6$, KJ, KCNS, $AlCl_3$, $FeCl_3$ und $Th(NO_3)_4$, bei denen die Veränderungen durch NaOH und CH_3COOH oder HCl hervorgerufen wurden.

Die gewonnenen Resultate sind in die Tabelle (S. 616) und in den Figg. 1—2 (S. 617) wiedergegeben.

Aus der angeführten Tabelle und Kurven ist zu ersehen, dass die Anionen eine Verschiebung des maximalen Trübungsgrades nach den geringeren *p*H-Werten hin bewirken, während die Kationen den maximalen Trübungsgrad in entgegengesetzter Richtung verschieben. Die einzige Ausnahme, die wir feststellen konnten, bildete das Natriumazetat, welches selbst in der Konzentration von 1 Mol. pro Liter den isoelektrischen Punkt nur wenig verschoben hatte.

In den meisten Fällen war die Verschiebung umso grösser, je höher die Konzentration des Elektrolyten in der Lösung war. Stets wurde hierbei eine — in manchen Fällen asymmetrische — Erweiterung des Trübungsgebietes beobachtet. In der Regel nahm die Höhe des Maximums im Vergleich zu derjenigen für die von den anorganischen Substanzen befreite Gelatine ab.

Die Höhe des maximalen Trübungsgrades wie auch die Lage des isoelektrischen Punktes werden durch zwei Faktoren beeinflusst — durch die Valenz des Ions und durch seine Hydratation. Der Einfluss des letzteren Faktors tritt besonders deutlich bei den einwertigen Anionen in 0.1*N*-er Konzentration zutage, die sich nach der Höhe des maximalen Trübungsgrades, sowie auch nach der Grösse der Verschiebung in folgende Reihe anordnen lassen: CNS', J', Cl', CH_3COO'.

Gleichzeitig ermittelten wir auch die Titrationskurven und erhielten auf diese Weise Angaben über die Bindung des Wasserstoff- und Hydroxylions, sowie auch über die Lage des Isoionenpunktes. Es erwies sich, in Übereinstimmung mit den Daten von Sörensen und Linderstrom-Lang, dass fremde Ionen in der Regel keinen Einfluss auf die Lage des Isoionenpunktes ausüben; eine Ausnahme bilden anscheinend nur die mehrwertigen Kationen.

Die Lichtabsorptions- und Lichtzerstreuungskurven verlaufen sehr ähnlich, wenn man den Büschel des zerstreuten Lichtes nicht weit von seiner Eintrittsstelle nimmt. Nur bei hohen Trübungsgraden nimmt mit

Zunahme derselben die Menge des zerstreuten Lichtes (infolge starker Absorption) ab.

Bei steigender Trübung nimmt der Depolarisationsfaktor anfangs ab, darauf aber zu. Eine Erklärung konnten wir für diese Erscheinung nicht finden.

In dieser Abhandlung setzen wir voraus, dass der maximale Trübungsgrad dem isoelektrischen Punkt entspricht. Dann folgt aber sowohl aus unseren Angaben, wie auch aus denjenigen anderer Autoren, dass die Lage des isoelektrischen Punktes dadurch bedingt ist, dass die Gelatinemizellen nicht nur H· und OH′, sondern auch andere in der Lösung vorhandene Ionen adsorbieren. Die Adsorption der letzteren erfolgt auch im isoelektrischen Punkt, was aus deren Einfluss auf Lage und Höhe des Maximums hervorgeht. Wird vorzugsweise das Anion adsorbiert, so bedarf es einer grösseren Konzentration des Wasserstoffions, um die Gelatine in den isoelektrischen Zustand zu bringen. Wird dagegen vorzugsweise das Kation adsorbiert, so erfährt der isoelektrische Punkt eine Verschiebung nach den grösseren *p*H-Werten hin. Wir sehen, dass dieses gerade das Bild ist, welches wir in Wirklichkeit beobachten.

In Übereinstimmung mit den Versuchen anderer Autoren zeigten auch unsere Versuche, dass die Lage des Isoionenpunktes nicht von der Anwesenheit fremder Ionen abhängig ist.

Eine Ausnahme bilden nur die mehrwertigen Kationen. Dieses deutet darauf hin, dass die in der Lösung vorhandenen H· und OH′-Ionen in eine engere Beziehung zu der Mizelle treten als die anderen Ionen. Es ist z. B. denkbar, dass nur sie allein in der ersten Schicht der elektrischen Doppelschicht enthalten sind, während die übrigen nur an der Bildung der zweiten (diffusen) Schicht teilnehmen können.

Entsprechend den zwei hauptsächlichen Faktoren, die die Stabilität eines lyophilen Kolloids beeinflussen, muss der Trübungsgrad eines Gels von a) der elektrischen Ladung und b) der Hydratation der Mizelle abhängen. Verminderung der Ladung hat eine gesteigerte Aggregation der Mizellen zur Folge; Verminderung der Hydratation zieht ausserdem noch eine Zunahme der Differenz zwischen dem Doppelbrechungsexponenten der Mizelle und demjenigen der intermizellaren Flüssigkeit nach sich. Beide Faktoren erhöhen den Trübungsgrad des Gels. Bei Adsorbierung der Ionen verändern sich beide Faktoren, wobei die Ladung kleiner wird und eine Dehydratation erfolgt; dieser Vorgang kann jedoch durch die zusammen mit den Ionen aufgenommenen Teile ihrer Hydrathülle in gewissem Masse gehemmt werden. Es ist anzunehmen, dass in der Nähe des isoelektrischen Punktes letzterer Umstand vorherrschend einwirkt; damit ist auch ein Fallen der Trübungskurve an dieser Stelle in Gegenwart von adsorbierbaren Ionen verbunden. In grösserem Abstande vom isoelektrischen Punkt dagegen, wo die Mizelle dank der Ladung stabiler ist, kommt die Verminderung der Ladung zur Geltung, und der Trübungsgrad steigt in diesem Falle.

Es bedarf schliesslich noch der Erwähnung, dass bezüglich der Einwirkung der Elektrolyten auf lyophile Sole die von uns gewonnenen Resultate in vollem Einklange mit den Angaben von Kruyt und dessen Schule stehen.

Zusammenfassung

1) Die Elektrolyten verschieben den *p*H-Wert des isoelektrischen Punktes (des maximalen Trübungsgrades des Gels) der Gelatine; die Anio-

nen bewirken hierbei eine Verschiebung nach der sauren, die Kationen nach der alkalischen Seite hin.

2) Die Grösse dieser Verschiebung des isoelektrischen Punktes, sowie auch die Höhe des maximalen Trübungsgrades werden von zwei Faktoren — der elektrischen Ladung und der Hydratation des Ions — beeinflusst.

3) Die Veränderung, die die Höhe des Trübungsmaximums in Gegenwart eines Elektrolyten erfährt, deutet darauf hin, dass die Gelatine auch im isoelektrischen Punkt Ionen adsorbiert.

4) Mit steigender Konzentration der Elektrolyten in der Lösung nimmt die Höhe des Trübungsmaximums ab und die Veränderung derselben mit derjenigen des *p*H-Wertes geht weniger steil vor sich.

5) Aus der Tatsache, dass sämtliche Ionen auf irgend eine Weise den isoelektrischen Punkt beeinflussen, folgt, dass es prinzipiell unzulässig ist, die Bestimmung des isoelektrischen Punktes in Gegenwart von mehr oder weniger bedeutenden Konzentrationen des Elektrolyten, z. B. in Pufferlösungen, auszuführen.

Photographischer Sektor
des Optischen Instituts.
Leningrad.

Eingegangen
d. 3. I. 1935.

ХИМИЯ

В. В. ИПАТЬЕВ и В. Г. ТРОНЕВ

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ВЫТЕСНЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

I. ВЫТЕСНЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

(*Представлено академиком Н. С. Курнаковым 20 I 1935*)

Все металлы, имеющие более положительный потенциал по сравнению с потенциалом H_2, могут быть вытеснены водородом из растворов их солей. Это доказано экспериментально работами В. Н. Ипатьева и сотрудников в 1908—1926 гг. Из этих же работ, а также из ряда более ранних работ, известно, что платиновые металлы можно довольно легко вытеснить водородом из растворов их солей. Но о механизме этих процессов до сих пор очень мало известно, так как большинство авторов обычно ставили перед собою только практические цели, например разделение металлов или отделение от примесей, анализ газовых смесей при помощи адсорбции их растворами солей платиновых металлов и тому подобное. Сложность же этих процессов обусловливается следующими обстоятельствами:

Во-первых, недостаточной изученностью систем, состоящих из раствора, содержащего ионы, где на-ряду с физическими явлениями растворения газа происходит химическое взаимодействие растворенного газа с ионами раствора.

Во-вторых, способностью платиновых металлов к образованию комплексных анионов типа $PtCl_6''$, $PtCl_4''$, наряду с существующими в растворах в незначительных концентрациях сильно гидратированных катионов этих металлов.

В третьих, появлением в ходе реакции активных гидрирующих катализаторов — черни платиновых металлов.

В настоящей статье мы даем некоторые результаты наших опытов и краткие выводы о механизме взаимодействия H_2 с растворами $PdCl_2$. В ближайшее время будет сообщено о действии H_2 на бинарные смеси растворов солей платиновых металлов с целью их разделения.

Вытеснение Pd из раствора $PdCl_2$ водородом при атмосферном и повышенном давлении. Из всех металлов, в том числе и платиновых, Pd наиболее легко и быстро вытесняется водородом из растворов его солей. Скорость вытеснения Pd из раствора $PdCl_2$ водородом даже при атмосферном давлении и комнатной температуре настолько значительна, что его полностью можно вытеснить в виде Pd-черни в течение нескольких часов и даже минут, в зависимости от условий опыта. Так из любого объема 0.1N раствора $PdCl_2$ мы в течение 40—45 мин. полностью осаждали Pd-чернь водородом при комнатной температуре и атмосферном давлении при необходимом условии — энергичном размешивании до 1000 оборотов в 1 мин. и распылении H_2 в растворе; из 0.01N раствора $PdCl_2$ при тех же условиях весь Pd осаждался в течение 15 мин. Применяя повышенное давление H_2 в автоклаве с мешалкой, можно еще более быстро вытеснить Pd. Но характерно, что без размешивания процесс вытеснения идет очень медленно как при атмосферном, так и повышенном давлении.

Это объясняется тем, что скорость реакции вытеснения Pd водородом определяется более медленным процессом диффузии H_2 в раствор и малой растворимостью H_2 в воде.

Выделяющийся в ходе реакции Pd действует автокаталитически, чего не наблюдал ни один из авторов, вытеснявших Pd из $PdCl_2$ водородом без применения размешивания. Автокаталитический характер реакции доказывается как непосредственными опытами с добавкой Pd-черни к исходному раствору $PdCl_2$, так и хорошей сходимостью констант скорости, рассчитанных по уравнению автокаталитической мономолекулярной реакции:

$$K = \frac{1}{at} \ln \frac{ax}{a - x}.$$

Наконец большая скорость вытеснения Pd по сравнению с другими платиновыми металлами объясняется сравнительно малой прочностью комплексов Pd в солянокислых растворах. В растворе $PdCl_2$ находятся в равновесии следующие молекулы и ионы:

$$H_2PdCl_4 \rightleftarrows PdCl_4'' + 2H^{\cdot}; \quad PdCl_4'' \rightleftarrows Pd^{\cdot\cdot} + 4Cl'.$$

При действии H_2 эти равновесия будут смещаться в сторону образования Pd благодаря реакции $Pd^{\cdot\cdot} + H_2 \rightarrow Pd + 2H^{\cdot}$ до полного осаждения Pd. Если такое представление о ходе процесса правильно, то естественно ожидать замедления в осаждении Pd при увеличении концентрации HCl в растворе, во-первых, потому что в растворе будет содержаться тем меньше $Pd^{\cdot\cdot}$, чем выше концентрация ионов Cl' и $H^{\cdot}$ благодаря смещению равновесия справа налево в сторону образования H_2PdCl_4 и $PdCl_4''$, во-вторых, потому что при значительных концентрациях свободной HCl мелкая Pd-чернь может растворяться в HCl. Действительно, это подтверждается опытами вытеснения Pd из солянокислых растворов $PdCl_2$.

В то время как HCl значительно замедляет процесс вытеснения Pd водородом, хлориды Na, Mg, Ni, Al, Cu, Fe не оказывают почти никакого

влияния: из смесей 0.01*N* $PdCl_2$ с 0.1*N* растворами хлоридов этих металлов можно за 15—20 мин. осадить Pd-чернь водородом при атмосферном давлении, т. е. также как из растворов $PdCl_2$ без примесей.

Эти факты можно объяснить тем, что при действии H_2 на $PdCl_2$ происходит разряд ионов $Pd^{\cdot\cdot}$ за счет электронов H-атомов, причем определяющим процесс фактором является потенциал перехода $Me^{\cdot\cdot}/Me$. С этой точки зрения становится совершенно понятным, что добавки к $PdCl_2$ хлоридов металлов с потенциалами менее благородными чем потенциал Pd не будут препятствовать восстановлению наиболее благородного компонента смеси водородом: $Pd^{\cdot\cdot} + H_2 \rightarrow Pd + 2H^{\cdot}$ и наоборот, добавки к $PdCl_2$ более сильных окислителей или хлоридов металлов с потенциалами выше чем у Pd, должны замедлять осаждение Pd водородом, так как в первую очередь H_2 будет реагировать с более сильным окислителем. Действительно, из смесей $PdCl_2$ с такими окислителями как HNO_3, H_2CrO_4, $FeCl_3$ и $HgCl_2$ не удается полностью вытеснить Pd-чернь водородом в течение многих часов, так как при достаточных концентрациях этих окислителей они реагируют с H_2 раньше $PdCl_2$.

Например, нами доказано, что из смеси $PdCl_2$ и $FeCl_3$ водород в первую очередь очень медленно восстанавливает $FeCl_3$ до $FeCl_2$ и только после снижения окислительно-восстановительного потенциала $\frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ до определенной величины, когда в смеси остается не больше 10% $F^{\cdot\cdot\cdot}$ и около 90% $Fe^{\cdot\cdot}$, начинается взаимодействие H_2 с $PdCl_2$ и быстро за 15 мин. осаждается вся Pd-чернь.

Этим объясняются неудачные попытки Хёнига([3]), применить $PdCl_2$ в качестве катализатора при восстановлении $FeCl_3$ водородом в аналитических целях.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
20 I 1935.

CHEMIE

ÜBER DEN MECHANISMUS DER VERDRÄNGUNG VON EDELMETALLEN AUS LÖSUNGEN IHRER SALZE DURCH WASSERSTOFF UNTER DRUCK

I. DIE VEDRÄNGUNG DES PALLADIUMS AUS LÖSUNGEN DES PALLADIUMCHLORÜRS]

Von W. W. IPATJEV und W. G. TRONEV

(*Vorgelegt von N. S. Kurnakov, Mitglied der Akademie, d. 20. I. 1935*)

Alle gegen H_2 positiveren Metalle lassen sich aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff verdrängen. Dieses wurde experimentell durch die Arbeiten von W. N. Ipatjev und seinen Mitarbeitern in den Jahren 1908—1926 nachgewiesen. Aus diesen, sowie auch aus einer Reihe anderer Arbeiten ist bekannt, dass die Platinmetalle aus den Lösungen ihrer Salze ziemlich leicht durch Wasserstoff ausgeschieden werden können. Über den Mechanismus dieser Prozesse jedoch ist bislang sehr wenig bekannt, da die meisten Autoren sich gewöhnlich nur praktische Ziele stellten, wie z. B. Scheiden der Metalle oder Trennen derselben von Beimengungen, Analyse von Gasgemischen durch Adsorption derselben mit-

tels Lösungen von Platinmetallsalzen u. dgl. Die Komplexität dieser Prozesse ist auf folgende Tatsachen zurückzuführen:

Erstens, sind Systeme, die aus einer ionenhaltigen Lösung bestehen und in denen neben rein physikalischen Vorgängen der Gasauflösung auch eine chemische Wechselwirkung zwischen dem gelösten Gase und den Ionen der Lösung stattfindet, nicht genügend erforscht.

Zweitens, sind die Platinmetalle befähigt neben den in der Lösung in geringen Konzentrationen vorhandenen stark hydrierten Kationen dieser Metalle Komplexanionen vom Typus von $PtCl_6''$, $PtCl_4''$ zu bilden.

Drittens, entstehen im Verlauf der Reaktion aktive hydrierende Katalysatoren, und zwar Schwärzen der Platinmetalle.

In der vorliegenden Abhandlung berichten wir über einige Ergebnisse unserer Versuche, sowie auch über die daraus zu folgernden Schlüsse bezüglich des Mechanismus der Wechselwirkung zwischen H_2 und den Lösungen der Salze $PdCl_2$. In der nächsten Zeit beabsichtigen wir über die Einwirkung mit H_2 auf binäre Mischungen von Platinmetallsalzlösungen zwecks deren Trennung zu berichten.

Verdrängung von Pd aus $PdCl_2$-Lösungen durch Wasserstoff bei atmosphärischem Druck und Überdruck. Von allen Metallen, darunter auch Platinmetallen, ist Pd dasjenige, welches sich am leichtesten und schnellsten aus den Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff verdrängen lässt. Die Verdrängungsgeschwindigkeit von Pd durch Wasserstoff aus einer $PdCl_2$-Lösung ist selbst bei atmosphärischem Druck und Zimmertemperatur derart gross, dass man das Palladium im Verlaufe von einigen Stunden, ja sogar Minuten — je nach den Versuchsbedingungen — quantitativ als Pd-Schwärze ausscheiden kann. So gelang es uns bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck die Pd-Schwärze in 40—45 Min. aus einem beliebigen Volumen der 0.1*N* $PdCl_2$-Lösung völlig auszuscheiden; erforderlich hierfür war allerdings ein energisches Umrühren mit einer Geschwindigkeit bis zu 1000 Umdrehungen in der Minute und ein Zerstäuben des Wasserstoffs in der Lösung; aus einer 0.01*N* $PdCl_2$-Lösung wurde unter denselben Bedingungen die Gesamtmenge des Pd in 15 Min. ausgeschieden. Durch Anwendung eines erhöhten H_2-Druckes in dem mit Rührer versehenen Autoklaven kann man die Pd-Ausscheidung noch schneller herbeiführen. Beachtenswert ist jedoch, dass ohne Rühren die Verdrängung des Palladium sowohl bei atmosphärischem als auch bei erhöhtem Druck äusserst langsam verläuft. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Pd-Ausscheidung durch die langsamere Diffusion des Wasserstoffs in die Lösung, sowie auch durch die geringe Löslichkeit von H_2 in Wasser bedingt ist. Das sich im Verlauf der Reaktion ausscheidende Pd übt eine autokatalytische Wirkung aus; dieser Umstand wurde von keinem der Autoren, die eine Verdrängung von Pd aus $PdCl_2$ durch Wasserstoff ohne Anwendung eines Rührers erzielten, beobachtet. Der autokatalytische Charakter der Reaktion lässt sich sowohl durch unmittelbare Versuche, die unter Zusatz von Pd-Schwärze zu der ursprünglichen $PdCl_2$-Lösung ausgeführt wurden, als auch durch die gute Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten beweisen, welche nach der Gleichung der autokatalytischen monomolekularen Reaktion

$$K = \frac{1}{at} \ln \frac{ax}{a - x}$$

berechnet wurden.

Endlich lässt sich die im Verhältnis zu den anderen Platinmetallen beträchtilch grössere Verdrängungsgeschwindigkeit von Pd auf die verhältnismässig geringe Beständigkeit der Pd-Komplexe in salzsauren Lösungen zurückführen. In einer $PdCl_2$-Lösung befinden sich folgende Moleküle und Ionen im Gleichgewicht: $H_2PdCl_4 \rightleftarrows PdCl_4'' + 2H^{\cdot}$, $PdCl_4'' \rightleftarrows Pd^{\cdot\cdot} + 4Cl'$. Durch Einwirkung von H_2 werden, infolge der Reaktion $Pd^{\cdot\cdot} + H_2 \rightarrow \rightarrow Pd + 2H^{\cdot}$, diese Gleichgewichtszustände in der Richtung der Pd-Bildung bis zur quantitativen Ausscheidung von Pd verschoben. Ist eine solche Vorstellung über den Verlauf des Prozesses richtig, so wäre eine Verzögerung der Pd-Ausscheidung bei steigender Konzentration von HCl in der Lösung zu erwarten, und zwar erstens, weil die Lösung umso weniger $Pd^{\cdot\cdot}$ enthalten wird, je höher die Konzentration der Cl'- und $H^{\cdot}$-Ionen ist (infolge Verschiebung des Gleichgewichts von rechts nach links — nach der Bildung von H_2PdCl_4 und $PdCl_4''$ hin) und zweitens, weil bei hohen Konzentrationen von HCl sich die feinverteilte Pd-Schwärze in HCl auflösen kann. Dieses wird in der Tat durch Versuche von Pd-Verdrängung aus salzsauren $PdCl_2$-Lösungen bestätigt.

Während HCl den Prozess der Verdrängung von Pd durch Wasserstoff bedeutend verzögert, üben die Chloride von Na, Mg, Ni, Al, Cu und Fe fast gar keinen Einfluss aus: aus Mischungen einer 0.01*N* $PdCl_2$-Lösung mit 0.1*N* Lösungen der Chloride dieser Metalle kann man bei atmosphärischem Druck die Pd-Schwärze in 15—20 Minuten durch Wasserstoff ausscheiden, d. h. in der gleichen Zeit wie aus den $PdCl_2$-Lösungen ohne Beimengungen. Diese Tatsachen lassen sich darauf zurückführen, dass bei Einwirkung von H_2 auf $PdCl_2$ eine Entladung der $Pd^{\cdot\cdot}$-Jonen auf Kosten der Elektronen der H-Atome stattfindet, wobei das Potential des Überganges $Me^{\cdot\cdot}/Me$ für den Vorgang bestimmend ist. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint es einleuchtend, dass die Reduktion des elektropositivsten Komponenten des Gemisches keine Einflusse erleidet ($Pd^{\cdot\cdot} + H_2 \rightarrow Pd + 2H^{\cdot}$), wenn man zu $PdCl_2$ Chloride von elektronegativeren Metallen als Pd hinzugibt; und, umgekehrt, muss ein Zusatz von stärkeren Oxydationsmitteln oder von Chloriden elektropositiverer Metalle als Pd zu $PdCl_2$ die Ausscheidung von Pd durch Wasserstoff verzögern, da H_2 zunächst mit dem stärkeren Oxydationsmittel in Reaktion tritt. Und in der Tat gelingt es nicht, aus Mischungen von $PdCl_2$ mit solchen Oxydationsmitteln wie HNO_3, H_2CrO_4, $FeCl_3$ und $HgCl_2$ das Palladium selbst im Verlauf vieler Stunden quantitativ auszuscheiden, da diese Oxydationsmittel (bei genügender Konzentration derselben in der Lösung) mit H_2 früher in Reaktion treten als $PdCl_2$. So gelang es uns nachzuweisen, dass bei einem Gemisch von $PdCl_2$ und $FeCl_3$ in erster Linie $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ durch Wasserstoff reduziert wird und erst hernach, wenn das Potential $Fe^{\cdot\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$ bis zu einem gewissen Wert gefallen ist (der einem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Gehalt von 10% und einem $Fe^{\cdot\cdot}$-Gehalt von 90% in dem Gemisch entspricht), beginnt der Wasserstoff auf $PdCl_2$ einzuwirken, und im Verlauf von 15 Min. scheidet sich dann das Pd ganzlich in Form von Schwärze aus.

Dadurch lassen sich die misslungenen Versuche Hoenig's [3] erklären, der $PdCl_2$ als Katalysator bei der Reduktion von $FeCl_3$ für analytische Zwecke verwenden wollte.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Mockau.

Eingegangen
d. 20 I 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Gore, Chem. News, 48, 295, 1883. [2] Amberg, Lieb. Ann., 341, 235, 1905.

ХИМИЯ

В. В. ИПАТЬЕВ и В. Г. ТРОНЕВ

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ВЫТЕСНЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

II. ВЫТЕСНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ H_2PtCl_6, H_2IrCl_6, Na_3IrCl_6 И Na_3RhCl_6

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 20 I 1935)

В нашем первом сообщении (см. стр. 622) мы дали некоторые результаты и краткие выводы о механизме взаимодействия H_2 с растворами $PdCl_2$. Представлялось интересным проследить то же самое и на растворах H_2PtCl_6, H_2IrCl_6, Na_3IrCl_6 и Na_3RhCl_6.

1. Вытеснение Pt из растворов H_2PtCl_6. Из работ Бунзена (1), Бруннера (2), Филлипса (3) и В. Н. Ипатьева (4) известно, что из растворов $PtCl_4$ можно вытеснить водородом металл Pt.

Из работ Грубе (5), с другой стороны, известно, что при электролизе солянокислых растворов H_2PtCl_6 получается в качестве промежуточного продукта H_2PtCl_4.

Также как и при опытах с Pd, в первую очередь мы стремились найти условия, при которых происходит равномерное течение реакции между H_2PtCl_6 и H_2 по всему объему раствора. Оказалось, что в обычных бомбах Ипатьева без размешивания невозможно при низких температурах достигнуть равномерного течения реакции. Вследствие медленной диффузии H_2 даже под давлением в 100 атм. в разных слоях жидкости происходят различные процессы: в то время как наверху получается бесцветный раствор и пленка Pt-черни, в нижних слоях наблюдаются градации цветов от красно-бурого, указывающего на образование H_2PtCl_4 до неизменившегося исходного желто-оранжевого раствора H_2PtCl_6.

Достаточно равномерное течение процесса достигалось нами при размешивании раствора со скоростью до 1000 об./мин. при атмосферном давлении H_2 и при высоком давлении. По сравнению с Pd, осаждение Pt проходит гораздо медленнее: если из $0.01N$ $PdCl_2$ можно осадить Pd при атмосферном давлении H_2 и t 25° в течение 15 мин., то для осаждения Pt в тех же условиях нужно около 20 час. Можно значительно ускорить процесс добавкой катализатора Pt-черни: например при добавке 0.1 г Pt-черни к $0.01N$ H_2PtCl_6 полное осаждение Pt водородом при атмосферном давлении проходит за 3 часа. Опыты под давлением показали, что, в первую очередь, идет восстановление H_2PtCl_6 до H_2PtCl_4 без образования черни. Этого и следовало ожидать с точки зрения определяющей последовательность взаимодействия с H_2 роли потенциалов отдельных компонентов смеси.

По данным Terrey (6) потенциал смеси $PtCl_6'' — PtCl_4''$ определяется по уравнению:

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{[PtCl_6'']}{[PtCl_4''] [Cl']^2}.$$

Если за величину нормального окислительно-восстановительного потенциала E_0 принять данные Terrey $+0.72V$, то в присутствии незначитель-

ных количеств $PtCl_4''$ в растворе H_2PtCl_6 потенциал $\frac{PtCl_6''}{PtCl_4''}$ гораздо выше потенциалов перехода $\frac{Pt''''}{Pt}$ и $\frac{Pt''}{Pt}$.

К сожалению, потенциалы платиновых металлов вообще, несмотря на их большое теоретическое и практическое значение, до сих пор мало изучены, благодаря, во-первых, необратимости электродных процессов и, во-вторых, благодаря трудности определения концентраций и активностей отдельных комплексных ионов платиновых металлов.

После превращения не менее 50% H_2PtCl_6 в H_2PtCl_4 начинаются дальнейшие процессы восстановления их до Pt-черни. Происходит ли одновременное образование Pt-черни из Pt'''' и из Pt'' при действии H_2 на смесь растворов H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4, или здесь также имеется определенная последовательность, зависящая от потенциалов этих процессов? Вообще говоря, не исключена возможность установления определенного равновесия между H_2PtCl_6 и Pt с образованием H_2PtCl_4, как это показал Грубе, и поэтому, после того как достигнуто равенство потенциалов

$$\frac{Pt''''}{Pt''} = \frac{Pt''''}{Pt} = \frac{Pt''}{Pt}$$

при дальнейшем действии водорода на такую равновесную смесь могут одновременно протекать все три процесса. Увеличение концентрации свободной HCl сдвигает это равновесие в сторону обеднения раствора ионами Pt'''' и Pt'', поэтому наблюдается значительное замедление реакции с H_2.

Иначе действуют добавки сильных окислителей к раствору H_2PtCl_6. Так например HNO_3 и $FeCl_3$, взятые в достаточных концентрациях значительно замедляют осаждение Pt водородом, так как они восстанавливаются H_2 раньше чем H_2PtCl_6, но еще более медленно. Незначительные концентрации HNO_3 и $FeCl_3$ не замедляют реакции H_2 с H_2PtCl_6. В случае $1N$ HNO_3 в смеси с H_2PtCl_6 наблюдается даже ускорение осаждения Pt-черни, что объясняется повидимому тем, что здесь имеет место взаимное автокаталитическое действие: Pt-чернь, как известно из работ Манше и Галль, ускоряет восстановление HNO_3 водородом, а продукты восстановления азотной кислоты могут способствовать осаждению Pt-черни.

2. **Вытеснение Ir из его солей водородом.** О вытеснении Ir из растворов водородом известно, что при комнатной температуре и атмосферном давлении процесс образования черни проходит или очень медленно или совсем не идет (Бруннер, Филлипс).

При более высокой t, свыше 100°, и давлении H_2 В. Н. Ипатьев и И. А. Андреевский указывают, что вытеснение металлического Ir идет с такой же примерно скоростью, как и осаждение Pt.

Несмотря на медленный ход процесса восстановления водородом иридиевых солей, ни один из указанных авторов не наблюдал образования промежуточных продуктов, в частности образования хлор-иридитов при восстановлении растворов хлор-иридатов водородом. Оказалось, что как растворы H_2IrCl_6, так и Na_2IrCl_6 при действии H_2 при комнатной температуре и атмосферном давлении медленно превращаются соответственно в H_3IrCl_6 и Na_3IrCl_6. Быстрее и полностью проходит это превращение при t 25° и высоком давлении H_2 (в автоклаве с мешалкой): из бурого $0.1N$ раствора Na_2IrCl_6 в течение нескольких часов (от 4 до 20) получается желто-зеленоватый раствор Na_3IrCl_6.

При t 50° в течении 2 суток при давлении H_2 в 100 атм. и размешивании не удается получить металлического Ir из Na_3IrCl_6 — восстановление идет только до Na_3IrCl_6. Это говорит о большой устойчивости солей трехвалентного Ir по отношению к H_2. Следующие ступени восстановления до металлического Ir проходят с заметной скоростью только при t выше 50°.

3. Вытеснение Rh из растворов водородом. О действии H_2 на растворы родия в литературе очень мало указаний (Бунзен, Филлипс). Причем в то время как Бунзен хотя и с большим трудом вытеснил весь металлический Rh, даже из смеси солей всех платиновых металлов, насыщая кипящий раствор водородом в течение 6 суток, Филлипс совершенно не мог вытеснить металлический Rh из раствора $RhCl_3$. Из этих данных как-будто следует, что Rh вытесняется водородом более медленно чем даже Pt и Ir. Но оказывается, что это не так. Из 0.1*N* раствора Na_3RhCl_6 можно при соответствующих условиях вытеснить металлический Rh гораздо быстрее, чем Pt и Ir при тех же условиях.

Так в наших предварительных опытах, как при высоком (до 100 атм.) давлении H_2, так и при атмосферном давлении, полное вытеснение Rh из растворов Na_3RhCl_6 при t 25° при условии размешивания со скоростью от 500 до 1000 об./мин. мешалки достигается за несколько часов.

Из разбавленных растворов Na_3RhCl_6 (0.248 г Rh в 250 см^3 раствора) даже при атмосферном давлении и t 25° можно полностью осадить Rh-чернь в течение 2 часов.

Таким образом, процесс вытеснения Rh идет медленнее, чем Pd, но быстрее, чем Pt и Ir. Поэтому в процессе вытеснения Rh водородом определяющим скорость фактором является медленно происходящая диффузия H_2 в жидкость.

Промежуточных стадий при вытеснении Rh не имеется.

Более подробное описанпе результатов будет дано в другом месте.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
20 I 1935.

CHEMIE

ÜBER DEN MECHANISMUS DER VERDRÄNGUNG VON EDELMETALLEN AUS LÖSUNGEN IHRER SALZE DURCH WASSERSTOFF UNTER DRUCK

Von W. W. IPATJEV und W. G. TRONEV

II. VERDRÄNGUNG VON EDELMETALLEN AUS LÖSUNGEN VON H_2PtCl_6, H_2IrCl_6, Na_3IrCl_6 UND Na_3RhCl_6

(*Vorgelegt von N. S. Kurnakov, Mitglied der Akademie, d. 20. I. 1935*)

In unserer ersten Mitteiluug (s. S. 624) brachten wir einige Ergebnisse und kurze Schlussfolgerungen betreffend den Mechanismus des Reagierens von H_2 mit Lösungen von $PdCl_2$. Es schien uns von Interesse, dieselben Erscheinungen auch an Lösungen von H_2PtCl_6, H_2IrCl_6, Na_3IrCl_6 und Na_3RhCl_6 nachzuprüfen.

1. Verdrängung von Pt aus H_2PtCl_6-Lösungen. Aus den Arbeiten von Bunsen (1), Brunner (2), Phillips (3) und W. N. Ipatjev (4) ist bekannt, dass man aus $PtCl_4$-Lösungen Pt durch Wasserstoff ausscheiden kann.

Anderseits geht aus der Arbeit Grube's (5) hervor, dass bei Elektrolyse von salzsauren H_2PtCl_6-Lösungen H_2PtCl_4 als Zwischenprodukt entsteht.

Ebenso wie in den Versuchen mit Pd waren wir auch hier in erster Linie bestrebt, diejenigen Bedingungen ausfindig zu machen, bei denen die Reaktion zwischen H_2PtCl_6 und H_2 gleichmässig in der ganzen Masse der Lösung verläuft. Es erwies sich, dass man in den gewöhnlichen Ipatjev'schen Bomben ohne Rührer keinen gleichmässigen Verlauf der Reaktion bei niedrigen Temperaturen erzielen kann. Infolge langsamer Diffusion von H_2, selbst bei 100 atm. Druck, finden in den verschiedenen Schichten der Flüssigkeit verschiedene Prozesse statt: während sich oben eine farblose Lösung und ein Pt-Schwärzehäutchen bilden, beobachtet man in den unteren Schichten Farbenabstufungen von Rotbraun, das auf eine Bildung von H_2PtCl_4 hindeutet, zu der unverändert gebliebenen ursprünglichen orangegelben H_2PtCl_6-Lösung.

Wir erzielten sowohl bei atmosphärischem als auch bei erhöhtem Druck von H_2 einen genügend gleichmässigen Verlauf des Prozesses durch Mischen der Lösung mit einer Geschwindigkeit bis zu 1000 Umdrehungen in der Minute. Im Vergleich zu Pd verläuft die Ausscheidung von Pt bedeutend langsamer: während man bei 25° das Palladium in 15 Min. aus einer 0.01*N* $PdCl_2$-Lösung bei atmosphärischem Druck von H_2 ausscheiden konnte, waren für die Ausscheidung von Pt unter den gleichen Bedingungen ca. 20 Stunden erforderlich. Durch Zusatz von Pt-Schwärze als Katalysator lässt sich der Prozess in hohem Masse beschleunigen: so kann z. B. bei Zusatz von 0.1g Pt-Schwärze zu einer 0.01*N* H_2PtCl_6-Lösung die quantitative Ausscheidung von Pt durch Wasserstoff bei atmosphärischem Druck in 3 Stunden erfolgen. Unter Druck ausgeführte Versuche ergaben, dass in erster Linie eine Reduktion von H_2PtCl_6 zu H_2PtCl_4 ohne Schwärzebildung vor sich geht. Dieses war auch auf Grund der für die Aufeinanderfolge der Reaktion mit H_2 so massgebenden Potentiale der einzelnen Komponenten des Gemisches zu erwarten.

Nach Terrey (9), lässt sich das Potential der Mischung $PtCl_6''$—$PtCl_4''$ nach der Gleichung

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{[PtCl_6'']}{[PtCl_4''][Cl']^2}$$

bestimmen. Nimmt man, nach Terrey, als Grösse des normalen Oxydations-Reduktionspotentials E_0 den Wert +0.72V an, so ist bei Vorhandensein unbedeutender $PtCl_4''$-Mengen in der H_2PtCl_6-Lösung das Potential $PtCl_6''/PtCl_4''$ bedeutend grösser als die Potentiale $Pt^{\cdots}/Pt$ und $Pt^{\cdot\cdot}/Pt$.

Leider sind die Potentiale der Platinmetalle im allgemeinen, trotz ihrer grossen theoretischen und praktischen Bedeutung bisher noch wenig erforscht; dieses erklärt sich erstens dadurch, dass die an den Elektroden verlaufenden Prozesse irreversibel sind und zweitens, dass die Konzentrationen, wie auch die Aktivitäten der einzelnen komplexen Ionen der Platinmetalle schwer zu bestimmen sind.

Nachdem nicht weniger als 50% H_2PtCl_6 in H_2PtCl_4 umgewandelt sind, setzen weitere Reduktionsprozesse derselben zu Pt-Schwärze ein. Findet bei Einwirkung von H_2 auf eine Mischung von H_2PtCl_6- und

H_2PtCl_4-Lösungen eine gleichzeitige Bildung von Pt-Schwärze aus $Pt^{\cdots\cdot}$ und $Pt^{\cdot\cdot}$ statt oder liegt hier eine gewisse, von den Potentialen dieser Prozesse abhängende Aufeinanderfolge vor? Es ist im allgemeinen nicht ausgeschlossen, dass sich—wie Grube gezeigt hat—ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen H_2PtCl_6 und Pt unter Bildung von H_2PtCl_4 einstellt; daher können, nachdem sich die Potentiale $PtCl_6''/PtCl_4''$, $Pt^{\cdots\cdot}/Pt$ und $Pt^{\cdot\cdot}/Pt$ ausgeglichen haben

$$\frac{Pt^{\cdots\cdot}}{Pt^{\cdot\cdot}} = \frac{Pt^{\cdots\cdot}}{Pt} = \frac{Pt^{\cdot\cdot}}{Pt},$$

bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffs auf ein solches im Gleichgewicht befindliches Gemisch alle drei Prozesse gleichzeitig verlaufen. Wird die Konzentration der freien HCl vergrössert, so verschiebt sich das Gleichgewicht in dem Sinne, dass die Lösung an $Pt^{\cdots\cdot}$- und $Pt^{\cdot\cdot}$-Ionen ärmer wird, und die Reduktion mit H_2 erfährt daher eine bedeutende Verzögerung.

Anders wirken Zusätze von starken Oxydationsmitteln zu der H_2PtCl_6-Lösung. So veranlassen z. B. HNO_3 und $FeCl_3$ in genügenden Konzentrationen eine beträchtliche Verzögerung der Pt-Ausscheidung, da diese durch H_2 früher, zugleich aber noch langsamer als H_2PtCl_6 reduziert werden. Dagegen rufen geringe HNO_3- und $FeCl_3$-Konzentrationen keine Verzögerung der Reaktion zwischen H_2 und H_2PtCl_6 hervor. Hat die Konzentration von HNO_3 im Gemisch mit H_2PtCl_6 einen Betrag von $1N$ HNO_3 erreicht, so wird die Pt-Schwärzeausscheidung sogar beschleunigt, was sich anscheinend dadurch erklärt, dass hier eine autokatalytische Wechselwirkung vorliegt: die Pt-Schwärze beschleunigt, nach Manchot und Gall, die Reduktion von HNO_3 durch Wasserstoff, während anderseits die dabei entstehenden Produkte das Ausscheiden der Pt-Schwärze fördern.

2. Verdrängung von Ir aus seinen Salzen durch Wasserstoff. Bezüglich der Verdrängung von Ir aus Lösungen durch Wasserstoff ist bekannt, dass bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck die Schwärzebildung nur sehr langsam verläuft oder überhaupt nicht stattfindet (Brunner, Phillips).

Bei einer Temperatur über 100° und bei Überdruck vollzieht sich, nach W. N. Ipatjev und I. A. Andrejevskij, die Verdrängung von Ir ungefähr ebenso schnell, wie die des Platins. Obwohl die Reduktion der Iridiumsalze durch Wasserstoff langsam verläuft, hat keiner der genannten Autoren eine Bildung von Zwischenprodukten, insbesondere von H_3IrCl_6, bei der Reduktion von H_2IrCl_6-Lösungen durch Wasserstoff, beobachten können.

Es erwies sich, dass sowohl die H_2IrCl_6- als auch die Na_2IrCl_6-Lösung unter Einwirkung von H_2 bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck sich langsam in H_3IrCl_6 bzw. Na_3IrCl_6 umwandeln. Schneller vollzieht sich diese Umwandlung bei 25° und hohem Druck von H_2 (in einem Autoklaven mit Rührer): aus der braungefärbtem $0.1N$ Na_2IrCl_6-Lösung erhält man nach mehreren Stunden (4—20) die gelbgrünliche Na_3IrCl_6-Lösung.

Bei 50° konnte man im Verlaufe von 2 Tagen bei einem Druck von 100 atm. und Rühren kein metallisches Ir aus Na_2IrCl_6 erhalten — die Reduktion vollzieht sich nur bis zu Na_3IrCl_6. Dieses zeugt von einer bedeutenden Stabilität des dreiwertigen Ir gegen H_2. Die weiteren Reduk-

tionsstufen bis zum metallischen Ir verlaufen mit merklicher Geschwindigkeit erst bei einer Temperatur über 50°.

3. Verdrängung von Rh aus Lösungen durch Wasserstoff. Über die Einwirkung von H_2 auf Rhodiumlösungen finden wir in der Literatur nur wenige Angaben (Bunsen, Phillips). Während es Bunsen — wenn auch nur mit grosser Mühe — gelungen ist, das Rh selbst aus Gemischen von Salzen aller Platinmetalle durch Sättigung der siedenden Lösung mit Wasserstoff in 6 Tagen zu verdrängen, war Philipps überhaupt nicht imstande, metallisches Rh aus einer $RhCl_3$-Lösung auszuscheiden. Aus diesen Tatsachen scheint hervorzugehen, dass Rh durch Wasserstoff noch langsamer verdrängt wird als selbst Pt und Ir. Es erweist sich aber, dass dieses nicht der Fall ist. Aus einer 0.1N Na_3RhCl_6-Lösung lässt sich unter entsprechenden Bedingungen das metallische Rh bedeutend schneller ausscheiden, als Pt und Ir unter denselben Bedingungen.

So wurde in unseren Vorversuchen, die wir sowohl bei Überdruck (bis 100 atm.) als auch bei atmosphärischem Druck ausführten, eine quantitative Ausscheidung von Rh aus Na_3RhCl_6-Lösungen in einigen Stunden bei 25° und einer Rührgeschwindigkeit von 500 bis 1000 Umdrehungen in der Minute erzielt.

Aus verdünnten Na_3RhCl_6-Lösungen (0.248 g Rh in 250 cm³ Lösung) lässt sich selbst bei atmosphärischem Druck und bei 25° das Rh während 2 Stunden quantitativ als Rh-Schwärze ausscheiden. Somit vollzieht sich die Verdrängung von Rh zwar langsamer, als die von Pd, jedoch schneller als diejenige von Pt und Ir. Daher ist im Prozess der Rhodiumverdrängung durch Wasserstoff die langsam verlaufende Diffusion des Wasserstoffs in die Flüssigkeit derjenige Faktor, der die Geschwindigkeit des Prozesses bedingt.

Zwischenstadien sind bei der Rh-Verdrängung nicht zu beobachten.

Eingehender wird über die Resultate an anderer Stelle berichtet werden.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Moskau.

Eingegangen
d. 20. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Bunsen, Lieb. Ann., 146, 265, 1858. [2] Brunner, Pogg. Ann., 122, 153, 1864. [3] Phillips, Amer. Chem. Journ., 16, 255. 1894. [4] Ipatjev u. Andrejevskij, C. R., 183, 51, 1926. [5] Grube u. Reinhardt, ZS. f. Electroch., 37, 307, 1931. [6] Stelling, ZS. f. Electroch., 37, 321, 1931.

БИОФИЗИКА

О. ИСТОМИНА и Е. ОСТРОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРА-ЗВУКА НА РОСТ КАРТОФЕЛЯ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 13 I 1935)

Мощные ультра-звуковые колебания при помощи кварцевых осцилляторов были впервые получены Вудом и Лумисом ([1]) в 1927 г.

В качестве источника ультра-звуковых колебаний в наших опытах служила пьезо-кварцевая пластинка площадью около 12 см² и толщиной 5 мм, дававшая частоту ультра-звуковых колебаний около $4 \cdot 10^5$ кол./сек. Кварцевая пластинка помещалась на массивном свинцовом электроде

в сосуде с трансформаторным маслом, тщательно очищенным и просушенным в вакууме.

Возбуждение пьезо-кварцевого осциллатора происходило при помощи лампового генератора мощностью около 1 kW. Переменное напряжение, подававшееся на кварц, было порядка 4000 эффективных вольт. Вибрирующий кварц вызывал интенсивные ультра-звуковые колебания и давал фонтан масла высотой около 6 см и более.

Испытанию были подвергнуты картофельные клубни сорта „Лорх" и семена сорта „Альма". Испытуемый клубень помещался в специальный тонкостенный стаканчик с водой, который погружался на 1 см в масло в области фонтана. Время экспозиции было 1 минута.

Было произведено две группы озвучиваний: 22 IV — 4 клубня и 8 V — 2 клубня. Повышение температуры при озвучивании не превосходило 9°. После озвучивания все клубни, равно как и контрольные (не озвученные), хранились до посадки в подвале, при одинаковых условиях. Посадка была произведена 8 VI по одному клубню в глиняный горшок с предварительно одинаково удобренной (сернокислый аммоний, суперфосфат и калийная соль) землей.

Развитие всходов и рост прозвученных и контрольных клубней показано в табл. 1.

Таблица 1—Table 1

Обработка клубней Treatment of the tubers	Дата—Date			
	Посадка Planting	Появление всходов Sprouting	Начало бутонизации Beginning of budding	Цветение Flowering
Озвученные 22 IV . . . . . Sonized 22 IV	8 VI	16 VI	11 VII	23 VII
Озвученные 8 V . . . . . Sonized 8 V	8 VI	20 VI	15 VII	28 VII
Контроль (не озвученные) . . . Control (not sonized)	8 VI	22 VI	17 VII	—

Ускорение вегетации у озвученных растений было заметно и на последующих фазах развития.

На фиг. 1 (стр. 634) показаны для сравнения состояния всходов на 16-й день после посадки. На снимке слева — контрольное растение, в центре — озвученные 8 V и справа — озвученные 22 IV.

На фиг. 2 в том же порядке снят более поздний период развития; как видно из снимка, озвученные растения уже цветут, в то время как у контроля цветения еще не наступило.

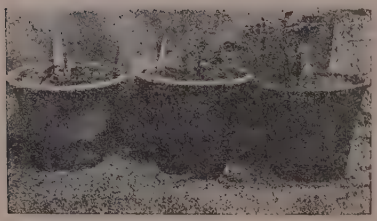
Уборка производилась 13 сентября. Учет урожая показал значительное повышение его от озвученных клубней, что видно из табл. 2.

Озвученные семена сорта „Альма" и контроль к ним были посажены в парник, а затем высажены в грунт.

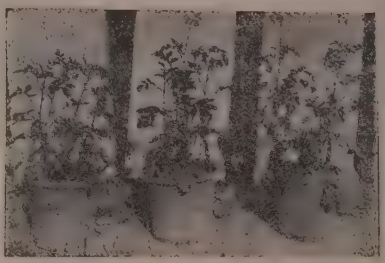
Повышение урожайности у озвученных клубней по сравнению с контролем оказалось равным 16%. Процент крахмала от озвученных семян сорта „Альма" выше контрольных на 2%.

Таблица 2—Table 2

Обработка Treatment	Урожай клубней в % Yield of tubers in %
Контроль . . . . . Control	100
Озвученные 22 IV . . . . . Sonized 22 IV	169
Озвученные 8 V . . . . . Sonized 8 V	164



Фиг. 1. — Fig. 1.



Фиг. 2. — Fig. 2.

Указанные выше опыты, носящие еще характер предварительных, тем не менее указывают на несомненное действие ультра-звуковых колебаний на картофельные клубни, выражающееся в сокращении периода вегетации и повышении урожайности.

Является весьма интересным рассмотреть наблюденные нами факты в свете современных исследований, касающихся физико-химических действий ультра-звука.

В 1933 г. А. Солай ([2]), работая с ультра-звуковыми колебаниями большой мощности, обнаружил, что целый ряд сложных органических молекул, как молекулы крахмала, тростникового сахара и др., представляющие собой переходную стадию от коллоидных частиц к молекулярным, способны разрушаться под действием ультра-звуковых колебаний. Оказалось, что тростниковый сахар разлагается на моносахариды. Происходит деполимеризация крахмала (на декстрин и далее до глюкозы), гумми-арабика и желатина.

В работе С. Н. Ржевкина и одного из авторов ([3]) высказана гипотеза о том, что химические действия ультра-звука на малые частицы вызываются большим градиентом ускорения в поле ультра-звуковых волн, который может доходить на расстоянии всего в 1 микрон до 30-кратной и более величины земного ускорения, что может привести к разрыву частиц.

Солай ([4]) приходит к заключению о еще больших величинах ускорений. Он рассчитывает, что увеличение кинетической энергии частиц воды под действием ультра-звука соответствует повышению температуры всего на 0.01°, тогда как деполимеризирующее влияние ультра-звука

соответствует повышению температуры не меньше, чем на 100°. В настоящее время опыты по изучению влияния ультра-звуков на развитие растений продолжаются.

Лаборатория высокой частоты
Государственного института рентгенологии.
Москва.

Поступило
13 I 1935.

BIOPHYSICS

THE EFFECT OF SUPER-SONIC VIBRATIONS ON POTATO GROWTH

By O. ISTOMINA and E. OSTROVSKIJ

(*Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 13. I. 1935*)

Powerful super-sonic vibrations excited by means of quartz oscillators were first produced in 1927 by Wood and Loomis (1).

The source of super-sonic vibrations in our experiments was a piezo-quartz plate of about 12 cm^2 in area and 5 mm thick, which gave a frequency of super-sonic vibrations of about 4×10^5 vibrations per second. The quartz plate was mounted on a massive lead electrode in a vessel with transformer oil thoroughly purified and dried *in vacuo*.

The piezo-quartz oscillator was excited by a valve generator of a power of about 1 kW. The alternating voltage at the quartz was of the order of 4000 effective volts. The vibrating quartz excited intense super-sonic vibrations and caused a mound of oil 6 cm and more high.

Potato tubers of the „Lorkh“ variety and seeds of the „Alma“ variety were subjected to the test. The tuber to be tested was placed in a special thin-walled glass with water, which was immersed to a depth of 1 cm into the oil in the region of the mound. The duration of exposure was 1 minute.

Two groups of „sonization“ were effected, namely, 4 tubers on April 4 and 2 tubers on May 5. The rise in temperature during sonization did not exceed 9° C. After sonization all the tubers, including the control ones (those not subjected to sonization), were kept till planting in a cellar under identical conditions. On June 8 the tubers were planted singly in earthenware pots filled with soil which had been previously uniformly fertilized (ammonium sulphate, superphosphate, and potassium salt).

The sprouting and the growth of sonized and control tubers are shown in Table 1 (p. 633).

Hastening of vegetation was also noticeable in the sonized plants in the later stages of development.

Fig. 1 (p. 634) shows the state of the plants on the 16th day after planting. On the left is a control plant, in the centre those sonized on May 8, and on the right those sonized on April 22.

Fig. 2 shows the plants arranged in the same order but in a later stage of growth. The sonized plants are already in full flower, while in the control plants flowering has not even begun.

The plants harvested on September 13. The yield of the sonized tubers showed a considerable increase as compared with that of the control plants. This is shown in Table 2 (p. 634).

The sonized seeds of the „Alma“ variety and their control were planted in a hotbed and then transplanted into soil. The yield of sonized tubers as compared with that of the control ones was 16 per cent higher.

The percentage of starch in the yield of sonized tubers of the „Alma" variety was 2 per cent higher than that of the control ones.

The above experiments, although of a preliminary character, show that super-sonic vibrations produce a marked effect on potato tubers resulting in a shortening of the vegetative period and a rise in the yield.

It is very interesting to examine the above described facts from the standpoint of modern investigations concerning the physico-chemical action of super-sonic vibrations.

A. Szolay ([2]), working in 1933 with super-sonic vibrations of high frequency, discovered that a number of complex organic molecules, as the molecules of starch, cane sugar, and other substances representing a transitional stage from colloidal particles to molecular ones, are capable of disintegrating under the action of super-sonic vibrations. It was found that cane sugar decomposes into monosaccharides. There occurs a depolymerization of starch (to dextrine and further to glucose), gum arabic, and gelatine.

In the work of S. Rschewkin and one of the writers ([3]) the hypothesis is advanced to the effect that the chemical action of super-sonic vibrations on small particles is caused by the great acceleration gradient in the field of super-sonic waves, which can attain at a distance of only 1 micron a value 30 and more times greater than that of the acceleration of the earth, which can result in the breaking up of the particles.

A. Szolay ([4]) comes to the conclusion that acceleration values are still higher. He calculates that an increase in the kinetic energy of water particles under the action of super-sonic vibrations corresponds to a rise in temperature of only 0.01° C, while the depolymerizing effect of super-sonic vibrations corresponds to a rize in temperature of not less than 100° C. At present, the experimental study of the effect of super-sonic vibrations on the development of plants is being continued.

Laboratory of High Frequency,
State X-Rays Institute.
Moscow.

Received
13. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Wood and Loomis, Phil. Mag. (7), 4, 418, 1927. [2] A. Szolay, ZS. f. phys. Chem. (A), 164, 234, 1933. [3] S. Rschewkin u. E. Ostrowsky, Acta phys. Chimica, 6, 1924. [4] A. Szolay, Phys. ZS., 7, 35, S. 293, 1934.

БИОХИМИЯ

К. СУХУРОКОВ и Т. ЭПЕЛЬ-БОГОСЛОВСКАЯ

ДЕЙСТВИЕ БИОСА НА ПРОЦЕССЫ ГНИЕНИЯ

(Представлено академиком А. А. Рихтером 2 I 1935)

Микроорганизмы, вызывающие гнилостные процессы, обогащают среду продуктами гидролитического распада белков и разрушения аминокислот. Гидролизу белка иногда предшествуют коагуляции, но сам гидролиз обычно однотипен и приводит исходный белок через первые продукты

распада (альбумозы, пептоны) к аминокислотам. Разрушение аминокислот разными группами гнилостных микробов идет различно и приводит к различным продуктам аминокислотного катаболизма.

В работе К. Сухорукова, Е. Клинг и Д. Клячко [4] отмечалось свойство белка растительной ткани адсорбировать биос и освобождать его на первых фазах автолиза; в той же работе авторы устанавливают широкую распространенность этого раздражителя в растительном мире.

Естественно, что микроорганизмы гнилостных процессов неизбежно освобождают в процессах своей жизнедеятельности очень много биоса и гнилостные процессы постоянно идут в его присутствии, при постоянно меняющихся концентрациях.

Заболевания растений очень часто, прямо или косвенно, связаны с процессами распада белков в пораженных тканях, т. е. с процессами, тождественными гниениям на первых фазах.

В своей работе мы взяли двух возбудителей — *Bacil. subtilis* Cohn и *Proteus vulgaris* Hauser. Конечное разрушение белка и образование продуктов гнилостного распада у этих организмов различно [1, 2], но первые фазы тождественны. Свойства этих микроорганизмов вполне удовлетворяли нас при решении поставленного вопроса — действие биоса на процессы гниения. Препарат биоса получен простыми методами Вильдье [5], путем получения декокта из свежих, хорошо бродящих дрожжей. Отмытые ледяной дестиллированной водой от бражки пивные дрожжи отфильтрованы, при разрежении, на воронке Бухнера. Отфильтрованные дрожжи суспензированы в дестиллированной воде 1:10 и прогреты на кипящей водяной бане 1 час. Дрожжи отфильтрованы, простерилизованный фильтрат сохранялся в темном леднике и служил как препарат биоса. Химическая очистка биоса от примесей методом Нарэйанана [3] нас не удовлетворила, так как избавиться от следов введенных реагентов очень трудно, принимая во внимание реакцию бактерий на исчезающе малые количества некоторых веществ. Полученный препарат показывал большую активность. Штаммы возбудителей во время работы были одни и те же.

Реакция *B. subtilis* на биос. В серию из четырех Эрленмейеровских колб введено в каждую колбу по 0.75 г очищенного глиадина (содержание азота 18.0%), 28 см³ водопроводной воды, 2 см³ 5% K_2HPO_4 и различное количество препарата биоса — 0.0, 1.0, 2.0 и 3.0 см³; недостающее количество см³ до 33 пополнено водопроводной водой. Реакция во всех колбах нейтральна на лакмус. После часовой стерилизации под давлением 1 атм. сделан засев. Через 30 час. стояния при 30° С в термостате колбы охлаждены на льду, проведен подсчет микробов (прямым учетом счетной камерой Thoma-Zeiss), жидкость отфильтрована, остаток промыт ледяной дестиллированной водой. Фильтрат с промывными водами собран в мерной колбе. В водную среду переходили продукты распада глиадина под воздействием *B. subtilis*. Об энергии процесса мы судим по содержанию растворенных азотистых веществ, определенных в фильтрате и промывных водах сжиганием жидкости по Кьельдалю.

Данные анализов представляем в табл. 1 (стр. 638).

Приводимые цифры показывают, что биос стимулирует размножение *B. subtilis*, снижая, одновременно, энергию протеолитической работы микроорганизма.

Реакция *Proteus vulgaris* на биос. При работе с *Proteus* опытные постановки у нас были поставлены аналогично постановкам с *B. subtilis*, но с заменой глиадина мясным порошком по 1 г на колбу. Мясной порошок был приготовлен так: свежее говяжье мясо, без жира и фасций, изрезано

Таблица 1—Table 1

Биос в см³ Bios in cm³	Количество микробов в 1 см³ в млн. Quantity of microbes in 1 cm³ in millions	Разложено белка в мг азота на 1 млн. микробов Decomposed albumin in mg of nitrogen per million microbes
0	0.950	1.290
1.0	2.250	0.538
2.0	3.75	0.342
3.0	2.925	0.357

на тонкие куски; куски мяса промывались в течение 7 суток на холоду ледяной водой. Вымоченное мясо высушено при 90° С, измельчено до тонко волокнистого порошка. Содержание азота 12.1%.

Колбы, засеянные возбудителем, оставлены на 48 час. при 30° С. Сделан подсчет (при разбавлении 1:10) микробов, глубина гнилостного распада белка определена формольным титрованием среды.

Результаты представляем в табл. 2.

Таблица 2.—Table 2

Биос в см³ Bios in cm³	Количество микробов в 1 см³ среды в млн. Quantity of microbes in 1 cm³ of medium in millions	Количество разложенного белка на 1 млн. микробов в мг аминного азота Quantity of decomposed albumin per 1 million microbes in mg of amine nitrogen
0.0	17.7	0.2500
1.0	21.2	0.0879
2.0	31.5	0.0368
3.0	22.5	0.0719

Закономерности в размножении *Proteus* и ходе распада белка те же что и для *B. subtilis*. Интересно то, что большое введение раздражителя (3.0 см³ препарата) начинает угнетать размножение микроорганизмов и, вместе с этим, начинает расти энергия разрушения микроорганизмом белка.

Для выяснения деталей механизма действия биоса мы подошли расчленению к клетке гнилостного микроорганизма, изолировав ферменты. Культура на бульоне *B. subtilis* заправлена смесью толуол + хлороформ; автолиз 2 суток. К 10 см³ автолизата добавлены 60 см³ 1% желатина и 6 см³ препарата биоса; контрольная постановка без биоса (с 6 см³ воды). Через 4 суток определен гидролиз желатина по Сёренсену.

Результаты получились следующие:

	Без биоса $\frac{N}{10}$ щелочи: на 20 см³ протеолизата	С биосом $\frac{N}{10}$ щелочи на 20 см³ протеолизата
0 дней протеолиза	1.60 см³	1.80 см³
4 „ „	1.90 „	2.15 „
	Прирост 0.30 см³	Прирост 0.35 см³

Энзиматический гидролиз белка, как видно из приведенных цифр, идет очень слабо; активирования протеаз биосом нет.

Мы приходим к выводу, что раздражители типа биоса регулируют процессы размножения и распада белковых веществ гнилостными микроорганизмами.

Биос не активирует протеаз, но действует на весь клеточный комплекс.

Поступило
2 I 1935.

BIOCHEMISTRY

THE ACTION OF BIOS ON PROCESSES OF PUTREFACTION

By K. SUCHORUKOV and T. EPEL-BOGOSLOVSKAJA

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 2. I. 1935*)

Microorganisms which produce putrefactive processes enrich the medium with the products of the hydrolytic decomposition of albumins and of the decomposition of amino-acids. Hydrolysis of albumin sometimes precedes coagulation, but the hydrolysis itself is usually of a single type and reduces albumin through the first products of decomposition (albuminoses, peptones) to amino-acids. The decomposition of amino-acids by various groups of putrefactive microbes proceeds variously and leads to various products of amino-acid katabolism.

In the work by K. Suchorukov, E. Kling and Kliačko (1) the property of plant albumin to adsorb bios and liberate it in the first phases of autolysis was noted; in the same work, the authors show the wide distribution of this stimulating agent in the vegetable world.

Naturally, the microorganisms of the putrefactive processes inevitably set free a large quantity of bios during their vital activity, and the latter is constantly present in the putrefactive processes in continually changing concentrations.

Plant diseases are often directly or indirectly connected with processes of decomposition of albumins in infected tissues, that is, with processes identical to putrefaction in their first phases.

In our work we took two stimulants, *B. subtilis* Cohn and *Proteus vulgaris* Hauser. The final destruction of albumin and the formation of products of putrefactive decomposition are different for these organisms, but the first phases are identical. The properties of these microorganisms have proved fully satisfactory in our solution of the problem of the action of bios on putrefactive processes. A preparation of bios was secured by the simple methods of Wildiers (5), that is by obtaining a decoction of fresh, well fermenting yeast. The beer yeast, cleansed of wort by ice-cold distilled water, was filtered through a Buchner funnel. The filtered yeast, suspended in distilled water in the ratio of 1 : 10 was heated in a boiling water bath for one hour. The yeast was filtered, the filtrate sterilized, kept in a dark refrigerator, and served as a preparation of bios. Chemical cleansing of the bios from admixtures by the method of Narayanan was not satisfactory, inasmuch as it is exceedingly difficult to get rid of traces of the reagents introduced, in view of the reaction of bacteria to minute quantities of some of the substances. The preparation obtained showed great activity. The strains of the stimulants used were one and the same during the course of the experiments.

The Reaction of *B. subtilis* to Bios. Into each of a series of four Erlenmeyer's flasks, 0.75 g of purified gliadin (nitrogen content 18.0 per cent), 28 cm^3 of tap water, 2 cm^3 of 5 per cent K_2HPO_4, and different quantities of the preparation of bios — 0.0, 1.0, 2.0, and 3.0 cm^3 were introduced; the unfilled portion of the flask was filled up with tap water (to 33 cm^3). The reaction was neutral to litmus in all the flasks. After an hour's sterilization, under a pressure of 1 atm. cultures were sown. The flasks stood for 30 hours at 30° in the thermostat, they were then cooled on ice, a count of the microbes was made (direct calculation with a Thoma-Zeiss counting camera), the liquid was filtered, and the sediment was washed in ice-cold distilled water. The filtrate with the wash water was collected in a measuring flask. The products of the decomposition of gliadin passed into the aqueous medium under the influence of *B. subtilis*. We were able to judge concerning the energy of the process by the content of dissolved nitrogenous substances determined in the filtrate and wash waters by burning the liquid by Kjeldahl's procees.

The data of the analyses are given in Table 1 (see p. 638)

The figures shown prove that bios stimulates the multiplication of *B. subtilis*. and lowers, at the same time, the energy of the proteolytic activity of the microorganism.

The Reaction of *Proteus vulgaris* to Bios. In working with *Proteus* we used an experimental set-up analogous to that used for *B. subtilis*, but with the substitution of meat powder, 1 g per flask, in the place of gliadin. The meat powder was prepared thus: fresh beef, without fat or fasciae, was cut into thin slices; the slices were washed for the period of 7 days in ice-cold water. The macerated meat was dried at 90° C and ground to a fine, fibrous powder. The nitrogen content was 12.1 per cent.

The flasks were implanted with the stimulant and left for 48 hours at a temperature of 30° C. A calculation of the microbes was made (under dilution of 1 : 10); the depth of the putrefactive decomposition of albumin was determined by formalin titration of the medium.

The results are shown im Table 2 (p. 638).

The same regularity holds for the multiplication of *Proteus* and for the decomposition of albumins as in the case of *B. subtilis*. It is an interesting fact that the introduction of a large quantity of the stimulant (3.0 cm^3

of the preparation) causes a depression of the multiplication of the microorganisms and at the same time a growth of the energy of destruction of albumin.

In order to discover the details of the mechanism of the action of bios, we resorted to isolating the ferments. A culture on bouillon of *B. subtilis* was steeped in a mixture of toluene and chloroform; autolysis for 48 hours. To 10 cm³ of the autolysate were added 60 cm³ of 1 per cent gelatine and 6 cm³ of bios preparation; the control had no bios (6 cm³ of water). After 4 days the hydrolysis of the gelatine was determined by Sörensen's method.

The results obtained were the following:

	Without bios $\frac{N}{10}$ alkali per 20 cm³ of proteolysate	With bios $\frac{N}{10}$ alkali per 20 cm³ of proteolysate
0 days of proteolysis . .	1.60 cm³	1.80 cm³
4 „ „ „ . .	1.90 „	2.15 „
Increase . .	0.30 cm³	0.35 cm³

Enzymic hydrolysis of albumin, as is seen from the figures presented, proceeds very weakly; there is no activation of proteases by bios.

We come to the conclusion that stimulants of the type of bios regulate the processes of the multiplication and decomposition of albuminous substances by putrefactive microorganisms.

Bios does not activate proteases, but acts on the whole cellular complex.

Received
2.I.1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Buchanan and Fulmer. Physiol. and Bioch. of Bacteria, Baltimore, 1930. [2] Jordan and Falk. The Newer Knowledge df Bacteriol. and Immun, Chicago, 1929. [3] Narayanan, Bioch. Journ., 24, 1930. [4] Сухоруков, Клинг и Клячко, ДАН, I, 1935, № 7-8. Suchorukov, Kling, and Kliačko, C. R. Acad. Sci. URSS, I, 1935, № 7-8. [5] Wildiers, La Cellule, v. 18, 1901.

ГЕОФИЗИКА

В. В. ШАРОНОВ

ДНЕВНАЯ ОСВЕЩЕННОСТЬ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 21 I 1935)

В настоящей статье дается сводка главнейших результатов измерений дневной освещенности открытой горизонтальной плоскости, произведенных в Научно-исследовательском институте аэросъемки за последние годы.

Материалом послужили следующие ряды наблюдений:

1. Визуальные наблюдения при помощи люксметра ВООМП, производившиеся летом 1932 г. В. В. Шароновым в г. Никольске Северного края.

2. Регулярные визуальные наблюдения посредством специально сконструированного клинового фотометра дневного света, производившиеся в с. Лисино, близ ст. Лустовки, Новгородской линии Октябрьской ж. д. летом 1933 г. А. М. Вихровым и А. П. Кобзарем под руководством В. В. Шаронова.

Кроме того в сводку были включены результаты фотоэлектрической регистрации дневной освещенности в Актинометрическом институте в Слуцке за годы 1931—1932. Обработка этих наблюдений для безоблачной погоды была выполнена М. В. Быловым по поручению Института аэросъемки.

1. Освещенность при безоблачной погоде

Результаты приводятся в табл. 1, где они выражены в фотах. E означает полную освещенность от солнца и неба вместе; e — освещенность

Таблица 1—Table 1

Освещенность горизонтальной плоскости при безоблачном небе (в фотах)
Illumination of a Horizontal Surface in the Case of a Clear Sky (Phots)

h	Со снеговым покровом With snow cover			Без снегового покрова Without snow cover								
	Слуцк, 1931—1932 г. (Slutsk) $\varphi = 59°41'$ $\lambda = 30°29'$						Никольск, 1932 (Nikolsk) $\varphi = 59°32'$ $\lambda = 45°27'$			Лисино, 1933 (Lisino) $\varphi = 59°26'$ $\lambda = 30°40'$		
	E	e	$\frac{E}{e}$	E	e	$\frac{E}{e}$	E	e	$\frac{E}{e}$	E	e	$\frac{E}{e}$
5°	0.49	0.32	1.5	0.50	0.30	1.7	0.70	0.26	2.7	—	—	—
10	1.00	0.54	1.9	1.05	0.51	2.1	1.25	0.42	3.0	0.89	0.36	3.5
15	1.95	0.87	2.2	1.75	0.69	2.5	1.95	0.58	3.4	2.00	0.44	4.5
20	3.02	1.15	2.6	2.54	0.85	3.0	2.80	0.67	4.2	2.84	0.51	5.6
25	4.23	1.42	3.0	3.55	0.99	3.6	3.50	0.73	5.1	3.54	0.57	6.2
30	5.43	1.70	3.2	4.50	1.12	4.0	4.60	0.79	5.8	4.13	0.60	6.9
35	—	—	—	5.30	1.22	4.3	5.50	0.84	6.5	4.65	0.63	7.4
40	—	—	—	6.00	1.32	4.5	6.35	0.87	7.3	5.20	0.66	7.9
45	—	—	—	6.60	1.36	4.9	7.09	0.88	8.1	5.70	0.68	8.4

рассеянным светом неба, т. е. полученную от одного неба при заэкранированном солнце. Отношение E/e характеризует контрастность теней при данных условиях.

Для получения чисел как этой, так и следующих таблиц, наблюдения каждой серии были разбиты на группы по высоте солнца h через 5° и в каждой группе были взяты средние. Эти средние были нанесены на график, и с проведенной по ним плавной кривой были сняты значения E и e для значений h через 5°.

Таблица 2—Table 2

Освещенность от облачного неба (в фотах) e
Diffuse Illumination with Clouded Sky (Phots) e

h	Лисино, 1933 (Lisino)						Никольск, 1932 (Nikolsk)
	Cu 1—5	*Cu* 6—10	*Ci* 2—9	*Ni* 10	*St* 10	*Cu St* 10	*Ni* и *St* 10
10°	0.40	0.41	0.29	0.40	0.42	0.41	0.34
15	0.44	0.64	0.29	0.55	0.51	0.62	0.51
20	0.50	0.80	0.36	0.69	0.67	0.77	0.70
25	0.60	0.92	0.50	0.89	0.94	0.90	0.89
30	0.71	1.01	0.62	1.02	1.22	1.05	1.09
35	0.81	1.06	0.70	1.07	1.31	1.22	1.32
45	0.92	1.12	0.88	1.15	1.39	1.60	1.80

Данные по наблюдениям в Слуцке приводятся отдельно для дней со снеговым покровом и без него, так как наличие снега заметно отзывается на яркости неба и освещенности от него. Отношение E/e по фотоэлектрическим измерениям получается систематически меньшим, чем по визуальным. Возможно что это происходит вследствие того, что спектральная чувствительность фотоэлемента со светофильтром недостаточно соответствует кривой спектральной чувствительности глаза.

Таблица 3—Table 3

Отношение освещенности от облачного неба к той же величине от безоблачного неба
Ratio of Diffuse Illumination with Clouded Sky to the Same Value with Cloudless Sky

h	Лисино, 1933 (Lisino)						Никольск, 1932 (Nikolsk)
	Cu 1—5	*Cu* 6—10	*Ci* 2—9	*Ni* 10	*St* 10	*Cu St* 10	*Ni* и *St* 10
10°	1.1	1.1	0.8	1.1	1.2	1.1	0.8
15	1.0	1.5	0.7	1.2	1.2	1.4	0.9
20	1.0	1.6	0.7	1.4	1.3	1.5	1.1
25	1.1	1.6	0.9	1.6	1.6	1.6	1.2
30	1.2	1.7	1.0	1.7	2.0	1.8	1.4
35	1.3	1.7	1.1	1.7	2.1	1.9	1.6
40	1.3	1.7	1.2	1.7	2.1	2.1	1.8
45	1.4	1.7	1.3	1.7	2.1	2.4	2.0

2. Освещенность при облаках

Освещенность от неба при облачности различных типов по данным лисинских и отчасти никольских измерений приводится в табл. 2. В табл. 3 дается отношение освещенности при облачном небе к освещенности при ясном небе. Числа этой таблицы показывают, что облачность почти всегда повышает освещение от неба, причем влияние облаков растет с поднятием солнца над горизонтом.

Таблица 4 — Table 4

Освещенность в сумерки (в люксах)
Illumination during Twilight (Lux)

h	e	h	e	h	e
—0°.0	674	—3.0	89	—6.0	2.63
—0.5	520	—3.5	48	—6.5	1.44
—1.0	382	—4.0	27	—7.0	1.05
—1.5	271	—4.5	14.9	—7.5	0.59
—2.0	190	—5.0	7.3	—8.0	0.36
—2.5	132	—5.5	4.8	—8.5	0.15

Следует отметить, что полная освещенность при кучевых облаках, не закрывающих солнца, практически не отличается от освещенности при безоблачном небе; так, для отношения полных освещенностей при кучевой облачности в 1—5 баллов и безоблачном небе, в среднем для всех высот солнца получено 0.99, а при облачности в 6—10 баллов — 0.96. При перистой облачности это отношение составляет 0.96, причем сюда включены и те случаи, когда солнце было за облаками. Наконец, отношение освещенности при сплошной облачности (без солнца) к полной освещенности в ясный день (на солнце) при облаках *St* составляет в среднем 0.36, при *Ni* — 0.40 и при *Cu St* — 0.35.

3. Освещенность в сумерках

Измерения выполнены при помощи люксметра в Никольске в течение 11 безоблачных зорь, в том числе 8 вечерних и 3 утренних. Средние данные приводятся в табл. 4. Для $h < -2°$ результаты могут быть представлены эмпирической формулой:

$$\lg e = 3.348 + 0.481\, h°.$$

Научно-исследовательский институт аэросъемки. Ленинград.

Поступило 21 I 1935.

GEOPHYSICS

DAYLIGHT ILLUMINATION UNDER DIFFERENT CONDITIONS

By V. V. ŠARONOV (W. W. SCHARONOW)

(*Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 21. I. 1935*)

In the present article is given a summary of the main results of measurements of daylight illumination of a horizontal surface obtained in recent years at the Scientific Research Institute of Aerial Photography.

The material was provided by the following series of observations:

1. Visual observations by means of a Trotter luxometer, obtained in summer 1932 by W. W. Scharonow in thetown of Nikol-k.

2. Regular visual observations by means of a wedge photometer, carried out in Lisino near station Lustovka, in summer 1933 by A. M. Vichrov and A. P. Kobzar under the direction of W. W. Scharonow.

In addition, the summary included the results of photoelectric records of daylight illumination obtained in the Institute of Actinometry at Slutsk for the years 1931—1932. The reduction of observations for clear weather was carried out by M. V. Bylov commissioned by the Institute of Aerial Photography.

1. Illumination in Cloudless Weather

The results are given in Table 1 (p. 642), where they are expressed in terms of phots. E is the full illumination both from the sun and the sky, e the diffuse uillumination, i. e. the illumination of the sky alone with screened sun. The ratio E/e characterizes the contrast of shadows under the given conditions. To obtain the figures of this and the next table, the observations of each series were divided into groups according to the altitude of the Sun h every 5°, and the means of each group were taken. These means were plotted on a graph, and from the resulting smooth curve the values E an e were taken for rounded values of h.

The data provided by the observations in Slutsk are given separately for days with snow cover and without it, as the presence of snow noticeably affects the brightness of the sky and the diffuse illumination. The ratio E/e obtained from photoelectric measurements is systematically smaller than that from visual ones. This is, probably, due to the fact that the spectral sensitivity of the photoelectric cell with filter does not correspond well enough to the visibility curve of the eye.

2. Illumination on Days with Covered Sky

Table 2 gives the diffuse illumination when the sky is covered with clouds of different types, as taken from the data of measurements made in Lisino and partly in Nikolsk. In Table 3 is given the ratio of illumination with a covered sky to that with clear sky. The figures of this table show that cloudiness nearly always increases the diffuse illumination, the factor of this increase growing with the altitude of the Sun above the horizon.

It should be noted that full illumination in the case of the sky being covered with cumulus clouds which do not shut out the Sun does not practically differ from the illumination with a cloudless sky; so, for the ratio of full illumination with cumulus clouds of 1—5 units to that with cloudless sky, we obtained the figure 0.99 on an average for all heights of the Sun, and for cloudiness of 6—10 units, 0.96. For cirrus clouds this ratio is 0.96, cases being included when the Sun is hidden behind the clouds. Finally, the ratio of the illumination with totally clouded sky (without sun) to the full illumination on a cloudless day (in the sun) with clouds *St* is 0.36, with *Ni*, 0.40 and with *Cu St*, 0.35.

3. Illumination during Twilight

The measurements were made in Nikolsk during 3 cloudless sunrises and 8 sunsets. The mean data are given in Table 4. For $h < -2°$ the results may be represented by the empirical formula:

$$\lg e = 3.348 + 0.481\, h.$$

Research Institute of
Aerial Photography.
Leningrad.

Received
21.I.1935.

ПЕТРОГРАФИЯ

А. Н. ЛАБУНЦОВ

О ВОЗРАСТЕ УРАНИНИТА И МОНАЦИТА ИЗ ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛ СЕВЕРНОЙ КАРЕЛИИ

(*Представлено академиком В. И. Вернадским 5 I 1935*)

При обследовании пегматитовых жил северной Карелии, производившихся автором в 1925, 1926, 1927 и 1929 гг., во многих жилах были обнаружены редкоземельные и радиоактивные минералы, среди которых уранинит и монацит являются интересными не только потому, что встречаются в прекрасных крупных кристаллах музейного значения, но и потому, что на неизмененном чистом веществе этих минералов возможно было производство анализов, результаты которых дают возможность определения абсолютного возраста этих минералов.

Аналитическая работа по уранинитам производилась К. А. Ненадкевичем и по монацитам И. Д. Старынкевич.

К. А. Ненадкевичем (1) были сделаны определения урана и свинца в уранинитах нескольких месторождений, а для уранинита из жилы „Синяя Пала" — полный анализ и определение атомного веса свинца. Содержание металлического урана в уранините „Синей Палы" дало цифру 61.14% и металлического свинца 18.10%. Атомный вес свинца по азотнокислой его соли 206.02 и по сернокислой 206.11, в среднем 206.06, т. е. определенный атомный вес свинца подтвердил принадлежность его к урановому изотопу свинца RaG.

Вычисление возраста уранинита „Синей Палы" по отношению свинца к урану $\frac{RaG}{U} = 0.296$ было произведено по формуле, приводимой в работе Мейера и Швейдлера (2) $t(1 + 7.7 \cdot 10^{-11} t) = 7.52 \cdot 10^9 \frac{RaG}{U}$ и дало цифру 2.125 млн. лет.

И. Д. Старынкевич были произведены анализы монацитов из двух месторождений, причем полученные результаты содержания тория и свинца, а также других элементов, дали хорошее совпадение в этих двух анализах. В монаците одного из этих месторождений, а именно из жилы „Черная Салма", содержание металлического тория дало 7.268%, а содержание металлического свинца, проверенное электролизом К. А. Ненадкевичем, дало 0.58%. Анализ производился из одного чистого большого кристалла монацита. Вычисление возраста по отношению свинца к торию (принимая атомный вес свинца за 208), $\frac{ThD}{Th} = 0.0798$, произведено по формуле выше указанных авторов $t(1 + 2.1 \cdot 10^{-11} t) = 2.65 \cdot 10^{10} \frac{ThD}{Th}$ и дало возраст монацита в 2.114 млн. лет.

Приведенные цифры вычисления возраста уранинита и монацита из пегматитовых жил северной Карелии могут быть признаны совпадающими, так как отличаются друг от друга лишь около 0.55%. Такое совпадение возраста двух разных по химическому составу минералов с одной стороны позволяет с достаточной достоверностью говорить о возрасте пегматитовых жил Северной Карелии свыше 2.100 млн. лет и с другой стороны показывает надежность метода вычислений возраста минералов по свинцовому методу, естественно, как в данном случае, при условии опе-

рирования с цифрами содержания свинца, урана и тория, полученными при тщательном анализе на неизмененном и чистом веществе минералов.

Ломоносовский институт.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
5 I 1935.

PETROGRAPHIE

ÜBER DAS ALTER VON URANINIT UND MONAZIT AUS DEN PEGMATITGÄNGEN NORDKARELIENS

Von A. N. LABUNCOV

(*Vorgelegt von V. I. Vernadskij, Mitglied der Akademie, d. 5. I. 1935*).

Bei der Untersuchung der Pegmatitgänge Nordkareliens, die der Verfasser in den Jahren 1925, 1926, 1927, 1929 ausführte, wurden in vielne Gängen seltene Erden und radioaktive Minerale gefunden. Von diesen Mineralen sind Uraninit und Monazit besonders interessant: einerseits, weil sie in schönen grossen Kristallen, die den Wert von Museumstücken haben, vorkommen und andererseits, weil man an dem unveränderten reinen Stoff dieser Minerale Analysen ausführen konnte, deren Resultate die Bestimmung des absoluten Alters dieser Minerale ermöglichen.

Die analytische Arbeit wurde an den Uraniniten von K. A. Nenadkevič und an den Monaziten von I. D. Starynkevič ausgeführt. K. A. Nenadkevič [1] hat den Blei- und Urangehalt in den Uraniniten mehrerer Lagerstätten bestimmt; ausserdem hat er für den Uraninit aus dem Gange „Sinjaja Pala" eine vollständige Analyse und die Bestimmung des Atomgewichtes des Bleis geliefert. Der Gehalt an metallischem Uran im Uraninit der „Sinjaja Pala" ergibt sich zu 61.14% und an metallischem Blei zu 18.10%. Das Atomgewicht des Bleis nach seinem salpetersauren Salz = 206.02 und nach seinem schwefelsauren Salz 206.11, im Durchschnitt 206.06, d. h. das bestimmte Atomgewicht des Bleis hat seine Zugehörigkeit zum Uranisotop des Bleis RaG bestätigt.

Die Altersbestimmung des Uraninits nach dem Verhältnis des Bleis zum Uran $\frac{RaG}{U} = 0.296$ wurde auf Grund der von St. Meyer und E. Schweidler [2] angeführten Formel durchgeführt: $t\ (1 + 7.7 \cdot 10^{-11}\, t) = 7.52 \cdot 10^{9} \frac{RaG}{U}$ und ergab die Zahl von 2.125 Millionen Jahren.

I. D. Starynkevič hat Analysen der Monazite aus zwei Lagerstätten ausgeführt, wobei die den Gehalt an Thorium und Blei und auch an anderen Elementen betreffenden Resultate in beiden Analysen gut übereinstimmen. Im Monazit einer von diesen Lagerstätten, nämlich aus dem Gange „Tschernaja Salma" war der Gehalt an metallischem Thorium = 7.268% und der Gehalt an metallischem Blei ergab nach einer elektrolytischen Prüfung durch K. A. Nenadkevič 0.58%. Die Analyse wurde an einem reinen grossen Monazitkristall ausgeführt. Die Altersbestimmung nach dem Verhältnis von Blei zu Thorium (das Atomgewicht des Bleis = 208 gesetzt) wurde nach der Formel der obenerwähnten Autoren $t(1 + 2.1 \cdot 10^{-11}\, t) = 2.65 \cdot 10^{10} \frac{ThD}{Th}$ ausgeführt und ergab für das Alter des Monazits 2.114 Millionen Jahre.

Die angefürten Zahlen der Altersberechnung von Uraninit und Monazit aus den Pegmatitgängen Nordkareliens können als übereinstimmend anerkannt werden, denn sie weichen voneinander nur um 0.55% ab.

Eine derartige Übereinstimmung des Alters zweier ihrer chemischen Struktur nach verschiedener Minerale erlaubt einerseits, das Alter der Pegmatitgänge Nordkareliens auf mehr als 2.100 Millionen Jahre anzusetzen und beweist andrerseits die Zuverlässigkeit der Methode der Altersbestimmungen nach der Bleimethode wie im gegebenen Falle, wenn man mit Zahlen des Blei-, Uran-, und Thoriumgehaltes operiert, die bei sorgfältiger Analyse an reinem und unverändertem Stoff der Minerale gewonnen worden sind.

Lomonosoffsches Institut.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Moskau.

Eingegangen
d. 5. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] К. А. Ненадкевич, Изв. Акад. Наук СССР, 1926, 767. K. A. Nenadkevič Bull. Acad. Sci. URSS, 1926, 767. [2] St. Meyer u. E. Schweidler. Radioaktivität, 1927

МИНЕРАЛОГИЯ

И. П. АЛИМАРИН

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЧЕВКИНИТА

(Представлено академиком В. И. Вернадским 26 I 1935)

Образец минерала чевкинита с Урала, Кыштымского месторождения, Мочалин лог, река Борзовка, переданный мне проф. В. А. Зильберминцем для исследования химического состава, имел вид гальки смоляно-черного цвета, со стеклянным блеском и типично раковистым изломом.

В проходящем свете, в тонких осколках, минерал коричневого цвета, а измельченный в порошок — желтовато-коричневый.

Пирохимическая диагностика по Брашу и Пенфильду (1) подтвердила наименование минерала.

Он имел твердость 5.5, удельный вес 4.491 и плавкость 4. При легком нагревании раскаливается и светится подобно гадолиниту или ортиту, а при дальнейшем повышении температуры вспучивается.

Соляной кислотой разлагается, выделяя хлопья кремневой кислоты, и в растворе дает реакцию на редкие земли и титан.

Наблюдающееся явление раскаливания и явная изотропность свидетельствует о том, что минерал аморфен и находится в метамиктном состоянии (2).

Количественный химический анализ чевкинита, выполненный химиком М. С. Веженковой, приведен в табл. 1.

Таблица 1—Tabelle 1

$\delta = 4.491$	%		%
SiO_2	19.23	MgO	0.05
TiO_2	19.61	CaO	2.49
ThO_2	0.73	SrO	0.00
SnO_2	Следы — Spuren	BaO	0.00
$(Na, Ta)_2O_5$	[illegible]	BeO	Следы — Spuren
Al_2O_3	2.17	Na_2O, K_2O	0.10
Fe_2O_3	2.60	H_2O+	0.81
Cr_2O_3	0.07	H_2O+	0.03
Ce_2O_3	20.52	CO_2	Следы — Spuren
$(La, Di)_2O_3$	18.77	P_2O_5	0.00
$(Y, Er)_2O_3$	0.93	S	0.15
FeO	8.75	Cl	0.00
MnO	1.11		
		Сумма / Summe	98.13

Просматривая результаты анализа, приходится прежде всего обратить внимание на пониженную сумму анализа. Причина понижения нами не установлена, несмотря на выполнение контрольных определений отдельных окислов.

Возможно, что частично снижение зависит от отсутствия определения газов, содержащихся в минерале.

Присутствие серы объясняется примесью небольших количеств сульфидных минералов; щелочные металлы также не входят в конституцию чевкинита и при дальнейших расчетах они нами не учитывались.

Содержащаяся в аморфном чевкините вода вероятнее всего находится в виде твердого раствора, как это показано нами для метамиктных ортитов.

К сожалению за недостатком вещества мы не могли это подтвердить при помощи термического анализа.

Вычисляя молекулярные отношения и распределяя элементы по валентности, мы получили следующее соотношение окислов (см. табл. 2):

$$RO : R_2O_3 : RO_2 = 2 : 2 = 6,$$

откуда эмпирическая формула будет выражаться через:

$$R^{II} \cdot R_2^{III} \cdot R_3^{IV} \cdot O_{10} \cdot XH_2O.$$

Таблица 2—Tabelle 2

Окислы Oxyde	Весовые % Gewichtsprozent	Молекулярные отношения Molekularverhältnis $\times 10^{-4}$	
SiO_2	19.23	3202	
TiO_2	19.61	2454	5684 = 6 × 947
ThO_2	0.73	28	
Al_2O_3	2.17	213	
Fe_2O_3	2.60	163	
Cr_2O_3	0.07	5	1614 = 2 × 807
Ce_2O_3	20.52	625	
$(La, Di)_2O_3$	18.77	567	
$(Y, Er)_2O_3$	0.93	41	
FeO	8.75	1218	
MgO	0.05	12	1831 = 2 × 916
CaO	2.49	444	
MnO	1.11	157	
H_2O	0.81	45	45

Л. Э. Кауфман (1), анализируя уральский чевкинит с Ильменских гор из Рожкова ключа, нашла соотношение между окислами:

$$(R_2O, RO) : R_2O_3 : RO_2 = 2 : 2 : 5.$$

Выделяя группу R_2O по Болдыреву, она получает следующее соотношение:

$$R_2O : RO : R_2O_3 : RO_2 \text{ как } 0.52 : 2 : 2.2 : 6.$$

Если при вычислении формулы исходить из современных кристаллохимических представлений о строении вещества и принимать во внимание не только заряд атомов, но и размеры их ионов, как это делает Махачки (4), то, находя соотношение атомов в нашем чевкините и располагая их по радиусам ионов, мы получим следующую формулу (см. табл. 3):

$$X_2 \cdot Y_3 \cdot Z_2 \cdot O_{12} \cdot XH_2O.$$

Таблица 3—Tabelle 3

Элементы Elemente	Радиусы ионов Ionenradien Å	Атомные отношения Atomverhältnis $x \cdot 10^{-4}$		
Si^{VI}	0.39	3202	Z = 3202	2 × 160.1
Al^{III}	0.57	426	Y = 4446	3 × 148.2
Ti^{IV}	0.64	2454		
Cr^{III}	0.65	10		
Fe^{III}	0.67	826		
Mg^{II}	0.78	12		
Fe^{II}	0.83	1218		
Mn^{II}	0.91	157	X = 3095	2 × 154.8
Ca^{II}	1.06	444		
$(Y, Er)^{III}$	1.06 (Y)	82		
Th^{IV}	1.10	28		
Ce^{III}	1.18	1250		
$(La, Di)^{III}$	1.22 (La)	1134		

При таком расчете результаты химического анализа лучше укладываются в приводимую формулу, нежели в предыдущем случае.

В заключение следует отметить, что сделанные выводы могут быть отнесены только к кристаллическому веществу. Но так как имевшийся в нашем распоряжении образец находился в метамиктном состоянии и был аморфен, т. е. по представлению Гольдшмидта должен иметь характер стеклообразного твердого раствора окислов, то химическая конституция его не может быть представлена в виде вышеуказанной формулы. В данном случае она дает лишь, с некоторой долей вероятности, представление о химической конституции первоначального, неизменного минерала.

Методы химического анализа

Для химического анализа чевкинит измельчался, и наиболее однородные частицы отбирались под лупой. Большая часть элементов определялась в одной навеске в 1 г, разложенной соляной кислотой. После двукратного выделения кремневой кислоты, в фильтрате осаждался гидролизом титан [по Баскервиллю (5)], который прокаливался и взвешивался в виде TiO_2.

После отделения титана, в кислом растворе осаждались сернистым водородом металлы сероводородной группы. В осадке сульфидов кроме платины из посуды обнаружены следы олова при помощи капельной реакции с диметилглиоксимом и окисным железом.

Дальнейшее отделение и определение редких земель, алюминия, железа и др. элементов производилось по ранее описанным нами методам ([6]) и методам, изложенным у В. Ф. Гильбранда.

В прокаленном осадке полуторных окислов кроме железа и титана, частично оставшегося в растворе после гидролиза, открывался бериллий реакцией с хинализарином по Ф. Файглю ([7]).

Марганец определялся в отдельной навеске колориметрическим методом после отделения редких земель, железа и алюминия гидратом окиси аммония в присутствии гидроксиламина по Яннашу ([8]).

Ниобий и тантал определялись в отдельной навеске по Дитриху и Фрейнду ([9]).

Проф. В. А. Зильберминцу, любезно предоставившему мне материал для исследования, приношу глубокую благодарность.

Институт прикладной минералогии.
Москва.

Поступило
26 I 1935.

MINERALOGIE

DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG VON TSCHEWKINIT

Von I. P. ALIMARIN

(Vorgelegt von V. I. Vernadskij, Mitglied der Akademie, d. 26. I. 1935)

Die von Prof. B. A. Silbermintz, dem für seine Güte mein Dank gebührt, mir zur Verfügung gestellte Probe des Minerals Tschewkinit von Kyschtym (Ural) hatte das Aussehen eines pechschwarzen glasglänzenden Kieselsteines mit typisch muscheligem Bruch.

Im durchgehenden Lichte war das Mineral in dünnen Splittern braun gefärbt, in pulverisiertem Zustand gelblichbraun.

Die pyrochemische Diagnostik nach G. J. Brush und S. L. Penfield ([1]) bestätigte die Identität des Minerals.

Die Härte betrug 5 5, das spezifische Gewicht 4.491, die Schmelzbarkeit 4. Bei schwachem Erhitzen glühte das Mineral ähnlich dem Gadolinit oder Orthit auf, bei weiterem Erhöhen der Temperatur blähte es sich auf.

Mit Salzsäure zersetzte es sich unter Abscheidung von flockiger Kieselsäure, die Lösung ergab Reaktionen auf seltene Erden und Titan.

Das Aufgluhen und der offensichtliche Isotropismus bezeugen, dass das Mineral amorph ist und dass es sich im metamikten Zustande befindet ([2]).

Die von der M. S. Veženkova ausgeführte quantitative chemische Analyse wird in Tabelle 1 (S. 648) angeführt.

Die Ursachen der relativ beträchtlichen Diskrepanz der Analysensumme gegen 100% konnten trotz Kontrollbestimmungen der einzelnen Oxyde nicht aufgeklärt werden. Möglicherweise hängt diese Abweichung mit einem Gehalt an Gasen zusammen, die nicht bestimmt blieben.

Die Anwesenheit von Schwefel ist auf die Beimengung geringer Mengen sulfidischer Mineralien zurückzuführen; die Alkalien bilden auch keine Konstitutionsbestandteile des Tschewkinits und wurden daher in den nachstehenden Rechnungen nicht in Betracht gezogen.

Das im amorphen Tschewkinit enthaltene Wasser liegt höchst wahrscheinlich in Gestalt einer festen Lösung vor, wie wir es ähnlich in meta-

mikten Orthiten nachgewiesen haben. Mangel an Material hinderte uns leider, dies auf dem Wege der thermischen Analyse zu bestätigen.

Beim Berechnen der Molekularverhältnisse von Elementen nach ihrer Valenz (vgl. Tabelle 2, S. 649) gelangten wir zu nachstehender Proportion:

$$RO : R_2O_3 : RO_2 = 2 : 2 : 6,$$

wonach die empirische Formel des Minerals folgendermassen ausgedrückt werden könnte:

$$R^{II}\ R_2^{III} R_3^{IV} O_{10} \cdot n\, H_2O.$$

L. E. Kaufmann (3) hat gelegentlich einer Analyse eines Tschewkinits von Roschkow Kljutsch (Ilmen-Gebirge, Ural) das Verhältnis der Oxyde zu

$$(R_2O \cdot RO) : R_2O_3 : RO_2 = 2 : 2 : 5$$

berechnet. Wenn die Oxyde einwertiger Elemente nach Boldyrev besonders berücksichtigt werden, gestaltet sich dieses Verhältnis zu

$$R_2O : RO \,.\, R_2O_3 : RO_2 = 0.52 : 2 : 2.2 : 6$$

um.

Falls man der Formelberechnung die modernen kristallchemischen Vorstellungen über den Aufbau der Materie zu Grunde legt und nicht nur die Atomladungen, sondern auch die Ionendimensionen mitberücksichtigt, wie es F. Machatschki (4) tut, so gelangt man nach dem Berechnen der Atomverhältnisse und ihrem Verteilen nach Ionenradien (vgl. Tabelle 3, S. 649) zu der nachstehenden Formel unseres Tschewkinits

$$X_2 \cdot Y_3 \cdot Z_2 \cdot O_{12} \cdot n\, H_2O.$$

Bei dieser Bezeichnungsweise stimmen die Analysenergebnisse besser als im ersten Falle mit der angeführten Formel überein.

Hervorzuheben ist, dass die obigen Schlussfolgerungen nur für eine kristallinische Substanz gelten können. Da aber das von uns untersuchte Exemplar sich in metamikten Zustande befand und amorph war, d. h. nach den Vorstellungen von V. M. Goldschmidt die Beschaffenheit einer glasartigen festen Lösung von Oxyden haben musste, kann seine Konstitution nicht durch die obige Formel widergegeben werden. Im gegebenen Falle gibt sie nur mit einem bestimmten Wahrscheinlichkeitsgrade eine Vorstellung von der chemischen Konstitution des ursprünglichen unveränderten Minerals.

Die Methoden der Analyse

Das Mineral wurde zerkleinert, worauf die gleichartigten Teilchen desselben unter der Lupe ausgesucht wurden. Die Mehrzahl der Elemente wurde in einer einzigen mit Salzsäure aufgeschlossenen Einwage von 1 g bestimmt. Nach zweifachem Abscheiden der Kieselsäure wurde im Filtrate das Titan durch Hydrolyse [nach C. Baskerville (5)] gefällt, danach geglüht und als TiO_2 gewogen.

Nach der Abscheidung des Titans wurden in saurer Lösung die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe mit schwefligem Wasserstoff gefällt. Im Sulfidniederschlage konnten ausser dem von den Gerätschaften herrührendem Platin nur Spuren von Zinn (mit Hilfe der Tüpfelreaktion mit Dimethylglyoxim und dreiwertigem Eisen) nachgewiesen werden.

Die weitere Trennung und Bestimmung der seltenen Erden, des Aluminiums, Eisens u. a. erfolgte nach den von uns anlässlich einer früheren Untersuchung veröffentlichten (6) und nach den von W. F. Hildebrand geschilderten Methoden.

Im geglühten Niederschlage der Sesquioxyde konnte ausser Eisen und dem zum Teil auch nach der Hydrolyse in Lösung gebliebenen Titan, auch Beryllium mit Hilfe der Chinalizarin-Reaktion nach F. Feigl (7) nachgewiesen werden.

Das Mangan wurde in einer besonderen Einwage nach vorgehendem Abtrennen der seltenen Erden, des Eisens und Aluminiums mit Ammoniak kolorimetrisch in Gegenwart von Hydroxylamin nach P. Jannasch (8) bestimmt.

Desgleichen wurden in einer besonderen Einwage Niob und Tantal nach Dittrich und Freund (9) bestimmt.

Institut für angewandte Mineralogie.
Moskau.

Eingegangen
d. 26. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] G. J. Brush and J. L. Penfield. Manual of Determinative Mineralogy (1904). [2] V. M. Goldschmidt. Geochemie Vert Ges. d. Elemente, III, 5 (1924). [3] L. E. Kaufmann, Bull. Acad. Sci. URSS, № 12—18, 315 (1924). — C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. III (1913). — J. Schilling. Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche, 94 (1904). — B. A. Silbermintz, Verh. Naturforsch. Ges. S. Petersb. (russ.), **35** (1911). — B. A. Silbermintz, Abh. Inst. Angew. Miner. (russ.), **44** (1930). — G. N. Černik, Bull. Acad. Sci. URSS (russ.), № 7, 365 (1913). — A. K. Boldyreva, Bull. Acad. Sci. URSS (russ.), № 12—18, 257 (1924). W. J. Krschischanowski, Bull. Acad. Sci. URSS (russ.), № 12—18, 321 (1924). [4] F. Machatschki, Centrbl. Miner. d. A, 89 (1930). — F. Augelu. R Scharizer. Grundris der Mineralparagenese, Wien, 79 (1932). [5] C. Baskerville, Journ. Am. Chem. Soc., **16**, 475 (1894). [6] I. P. Alimarin, Abb. Inst. Angew. Miner. (russ.), **44**. 47, (1930). [7] F. Feigl. Qualitative Analyse mit Hilfe von Tupfelreaktionen (1931). [8] P. Jannasch. Gewichtsanalyse (1904). [9] Dittrich u. Freund, ZS. analyt. Chem., **54**, 344, 346 (1908). — C. Doelter, l.c., II, 100.

ГЕНЕТИКА

ДОНЧО КОСТОВ

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИПЛОИДНЫХ РАСТЕНИЙ

X. О ТАК НАЗЫВАЕМОЙ „КОНСТАНТНОСТИ“ АМФИДИПЛОИДНЫХ РАСТЕНИЙ

(*Представлено академиком Н. И. Вавиловым 5 I 1935*)

Первые исследователи амфидиплоидов особенно подчеркивали их константность. Мы подразумеваем, главным образом, *N. digluta* и *Raphanobrassica*.

Оба эти амфидиплоида константны и получились первый от скрещивания *N. glutinosa* ($2n = 24$) × *N. Tabacum* ($2n = 48$) (1) и второй из F_1-гибрида *Raphanus sativus* ($n = 18$) × *Brassica oleracea* ($2n = 18$) (2).

Хромозомы F_1 этих гибридов обыкновенно не образуют пары, т. е. хромозомы родительских видов не конъюгируют в течение редукционного деления. Амфидиплоиды таких гибридов образуют только биваленты. *N. digluta*, например, образует 12 бивалентов *glutinosa* и 24 *Tabacum*, т. е. всего 36 бивалентов (Клаусен).

Таким поведением хромозом обосновывалась константность амфидиплоидов. Недавно, однако, нами получены из F_1-гибридов *Nicotiana* амфидиплоидные растения, в которых хромозомы конъюгируют по типу *Drosera*, и такие амфидиплоиды „расщепляются“.

Из имеющихся нескольких амфидиплоидных растений (2) более полно изучены следующие: *glauca* × *Langsdorffii* и *rustica* × *paniculata*. Последний, названный *N. rupa*, был получен из F_1 [*N. rustica* ($2n = 48$) × × *N. paniculata* ($2n = 24$)] различными путями (3).

Фиг. 1. Первая мейотическая метафаза амфидиплоида *rustica* × *paniculata*, т. е. *N. rupa* с 32 хромозомами вместо 36. Некоторые из них образуют тетраваленты. В соматических клетках растения 72 хромозомы, как показано на фиг. 2.

Fig. 1. First meiotic metaphase from an amphidiploid *rustica* × *paniculata*, i. e. *Nicotiana rupa* with 32 chromosomes instead of 36. Some of them are tetravalents. The plant has 72 somatic chromosomes as shown in Fig. 2.

Амфидиплоид *glauca* × *Langsdorffii* ($2n = 42$) был получен из F_1 (*N. glauca*) ($2n = 24$) × *N. Langsdorffii* ($2n = 18$) (3), назван кратко *N. Vaviloviana*. В F_1 гибридов *rustica* × *paniculata*, хромозомы *N. paniculata* конъюгируют с 12 хромозомами *N. rustica*, в гибридах же *glauca* × *Langsdorffii*, хромозомы *N. Langsdorffii* конъюгируют с 9 хромозомами *N. glauca*.

Оба амфидиплоида образуют кроме бивалентов и квадриваленты в материнских клетках пыльцы в течение редукционного деления.

В *N. Vaviloviana*, например, появляются не только биваленты *Langsdorffii* и *glauca*, но также квадриваленты хромозом обоих видов. Такая тетравалентность ведет главным образом к двум изменчивостям:

1. Хромозомальные аберранты и псевдоамфидиплоиды.

2. Изменчивость вследствие перекреста между хромозомами родительских видов.

N. rupa имеет 72 хромозомы, но среди потомства его часто появляются растения с количеством хромозом больше или меньше, чем 72. Подобное явление отмечалось Ламмертсом в тетраплоиде *rustica* × *paniculata*. Если мы обозначим квадривалентную хромозому *N. Vaviloviana* (т. е. *glauca* × *Langsdorffii*) через *ggLL* (*g* — хромозома *glauca*, *L* — хромозома *Langsdorffii*), расхождение хромозом в течение первого редукционного деления может итти следующими путями: 1) $gL - gL$, 2) $gg - LL$, 3) $G - GLL$ и 4) $ggL - L$. В первом случае гаметы, сливаясь, дадут нормальных амфидиплоидов. Во втором случае получаются: нормальные зиготы *ggLL*, и зиготы *gggg* или *LLLL*. Последние два типа зигот дадут псевдоамфидиплоидов.

Фиг. 2. Соматическая метафаза у *N. rupa* с 72 хромозомами.

Fig. 2. Somatic metaphase with 72 chromosomes from *N. rupa*.

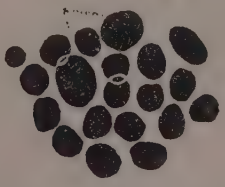
Псевдоамфидиплоиды получаются если нормальные гаметы сливаются с гаметами типа *gg* или *LL*. Гаметы, имеющие *g*, *L*, *ggL* и *gLL*, могут дать нормальных амфидиплоидов, псевдоамфидиплоидов, или хромозомальных аберрантов. В первом поколении *N. Vaviloviana* имелось, даже, такое колебание по числу хромозом, как 23 и 48. Растение с 23 хромозомами, возможно, произошло партеногенетически из гаметы с 23 хромозомами причем число 23 получилось при неправильном расхождении хромозом квадривалентов, как показано выше, 3) и 4) (*gLL* и $g\,L\,L$).

Растения с 48 хромозомами получаются из двух гамет, имеющих вместе 48 хромозом.

Хромозомальные аберранты и псевдоамфидиплоиды имеют низкую фертильность, в то время как амфидиплоиды почти вполне фертильны.

Изменчивости, которые появляются, повидимому, вследствие перекреста между хромозомами *glauca* и *Langsdorffii*, полностью фертильны или высокофертильны, но отличаются морфологически.

В потомстве *N. Vavilóviana* мы установили совершенно фертильные варианты, в которых амплитуды колебания ширины венчика и индекса $\frac{\text{длина}}{\text{ширина}}$ листьев не давала захождения (т. е. ширина наименьшего венчика одного варианта была больше, чем ширина наибольшего венчика другого).



Фиг. 3. Первая мейотическая метафаза *N. Vavilóviana* (амфидиплоида) с 19 хромозомами; две из них (*x*) повидимому квадриваленты.

Fig. 3. First meiotic metaphase from (an amphidiploid) *N. Vavilóviana* with 19 chromosomes; two of them (*x*) apparently quadrivalent.

Фиг. 4. Растение с соматическим числом хромосом 23, полученное самоопылением амфидиплоида (*glauca* × *Langsdorffii*).

Fig. 4. Somatic plate with 23 chromosomes from a plant produced by selfing the amphidiploid (*glauca* × *Langsdorffii*).

Нам кажется слишком догматичным утверждать, что *N. digluta* является полностью константным амфидиплоидом. F_1 гибридов *N. glutinosa* × *N. Tabacum* var. *macrophylla* образуют около 5—8 бивалентов. В гибридах *N. glutinosa* × *N. triplex* мы установили около 8—10 бивалентов. Эти данные указывают, что возможность образования квадривалентов в этих амфидиплоидах не исключена. Квадривалентность поведет в дальнейшем к хромозомальным изменениям и легко к морфологическим изменениям, сопровождающим перекрест между родительскими хромозомами.

Варианты кроссинговера показывают большое отклонение от первого полученного *N. Vavilóviana*. Такого крайнего вариирования мы не установили в *N. rupa*, в течение четырех поколений. Этот факт указывает на небольшое генетическое различие между хромозомами *N. paniculata* и *N. rustica*, хромозомы их и морфологически сходны. Генетическое различие *N. Langsdorffii* и *N. glauca* значительное, и их хромозомы отличаются сильно морфологически.

Рассматривая этот факт и то, что *N. rupa* с 72 хромозомами не показывает такой значительной изменчивости как 42-хромозомный *N. Vavilóviana*, кажется вполне возможным, что *N. paniculata* принимала участие в происхождении *N. rustica*, последняя может быть амфидиплоидом между *N. paniculata* и другим 12-хромозомным видом.

Институт генетики. Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
5 I 1935

GENETICS

STUDIES ON THE POLYPLOID PLANTS

X. ON THE SO-CALLED „CONSTANCY" OF THE AMPHIDIPLOID PLANTS

By DONTCHO KOSTOFF

(*Communicated by N. I. Vavilov, Member of the Academy, 5. I. 1935*)

The investigators that first studied amphidiploid hybrids emphasized greatly the constancy of the amphidiploids. We have in mind here chiefly *Nicotiana digluta* and *Raphanobrassica*. *N. digluta* ($2n = 72$) is an amphidiploid species produced from the species cross *N. glutinosa* ($2n = 24$) × *N. Tabacum* ($2n = 48$)([1]). It is a constant amphidiploid. *Raphanobrassica* ($2n = 36$), produced from the F_1-hybrid *Raphanus sativus* ($2n = 18$) × *Brassica oleracea* ($2n = 18$), is also a constant amphidiploid ([2]). In the pollen mother cells of the F_1-hybrids *glutinosa* × *Tabacum* and *Raphanus* × *Brassica*, practically no pairing of chromosomes has been found, i. e., no conjugation of the chromosomes of the parental species was found in the F_1-hybrids during the reduction division. Amphidiploids produced from such F_1 hybrids form only bivalent chromosomes during the reduction division. In *Nicotiana digluta*, for example, only 12 *glutinosa* pairs (bivalent) and 24 *Tabacum* pairs are formed, i. e. altogether 36 bivalents ([1]). This mode of chromosome behaviour accounts for the constancy of the amphidiploid.

Recently, however, we produced amphidiploid plants from *Nicotiana* F_1-hybrids in which *Drosera*-type of chromosome behaviour occurs during the reduction division, and such amphidiploids „segregate". We have several amphidiploid plants([3]), but we studied the following amphidiploids more thoroughly: *rustica* × *paniculata* and *glauca* × *Langsdorffii*. *N. rustica* × *paniculata* ($2n = 72$) amphidiploid was produced from the F_1 [*N. rustica* ($2n = 48$) × *N. paniculata* ($2n = 24$)] in several ways ([3]). It will be shortly called *Nicotiana rupa*. The amphidiploid *glauca* × *Langsdorffii* ($2n = 42$) was produced from the F_1 [*N. glauca* ($2n = 24$) × *N. Langsdorffii* ($2n = 18$)] ([3]). It will be shortly called *Nicotiana Vavilovia a* ($2n = 42$). *N. paniculata* chromosomes conjugate with 12 of *N. rustica* in the F_1-hybrids *rustica* × *paniculata*. *N. Langsdorffii* chromosomes also conjugate with 9 chromosomes of *N. glauca* in the F_1-hybrids *glauca* × *Langsdorffii*.

In the amphidiploids *N. rupa* and *N. Vaviloviana* besides bivalents quadrivalent chromosomes are also formed in the pollen mother cells during the reduction division. In *N. Vaviloviana*, for example, not only *Langsdorffii* and *glauca* pairs appeared but also quadrivalent chromosomes from *glauca* and *Langsdorffii*. Such a quadrivalency leads chiefly to two types of variations:

1. Chromosomal aberrations and pseudoamphidiploidy.
2. Variations due to crossing-over between the chromosomes of the parental species.

N. rupa has 72 chromosomes. Amongst its progeny often plants appear that have more than 72 and less than 72 chromosomes. Similar phenomenon was reported by Lammerts in the tetraploid *rustica* × *paniculata*.

If we have a quadrivalent chromosome from *N. Vaviloviana* (i. e., *glauca* × *Langsdorffii*) $ggLL$ (g — a *glauca* chromosome and L — *Langsdorffii* chromosome), the distribution of the chromosomes during the first reduction division may occur in the following ways: 1) $gL - gL$, 2) $gg - LL$, 3) $g - gLL$, and 4) $ggL - L$. The gamete that have chromosome groups of the type gL produce zygotes and normal amphidiploids. The gametes that have

gg or *LL* chromosomes may give rise to normal zygotes *ggLL* or zygotes of the type *gggg* or *LLLL*. The latter two zygotes give rise to pseudoamphidiploids. Pseudoamphidiploids will be produced if normal gametes fused with gametes of the type *gg* or *LL*. The gametes: *g*, *L*, *ggL*, and *gLL* may give rise to normal amphidiploids, to pseudoamphidiploids, or to chromosomal aberrants.

In the first progeny of *Nicotiana Vaviloviana* even larger diversity was found. One plant had 23 chromosomes and another had 48 chromosomes. The first one has probably a parthenogenetical origin from a gamete with 23 instead of 21 chromosomes. The number 23 is produced from unequal distribution of the chromosomes of the tetravalents, as shown above in 3) and 4) (*gLL* and *g' L' L'*). The plant with 48 chromosomes originates similarly from two gametes having more than 21 chromosomes, or more exactly from gametes having both together 48 chromosomes.

The chromosomal aberrants and the pseudoamphidiploids have low fertility, while the amphidiploids are almost fully fertile.

The variations which seem to be due to crossing-over between the *glauca* and *Langsdorffii* chromosomes in *Nicotiana Vaviloviana* are obviously fertile or highly fertile and have $2n = 42$, the normal chromosome number, but they differ morphologically. We found in the progeny of *N. Vaviloviana* amphidiploid some fully fertile variants whose variation amplitudes of the breadth of the corolla and of the index $\frac{\text{length}}{\text{breadth}}$ of the leaves do not overlap (i. e. the flowers with the smallest corolla of the one variant were larger than the flowers with the largest corolla of the other variant.)

It seems to me too dogmatic to maintain that *Nicotiana digluta* is a completely constant amphidiploid hybrid. Our F_1-hybrids of *N. glutinosa* × *N. Tabacum* var. *macrophylla* form about 5 to 8 bivalent chromosomes. Bivalent chromosomes were also found in the hybrids *N. glutinosa* × *N. triplex*. In the latter we found about 8 to 10 bivalents. These data indicate that a formation of quadrivalent chromosomes in these amphidiploids should not be excluded. The quadrivalency will further lead to chromosomal variations and simply to morphological variations following crossing-over between parental chromosomes.

Grossing over variants show a great deviation from the first produced *N. Vaviloviana*. Such extreme variations we did not find during four generations of *N. rupa*. This fact indicates that the genetic differences between the chromosomes of *N. paniculata* and *N. rustica* are not great, while these differences between *glauca* and *Langsdorffii* are considerable. The chromosomes of *N. glauca* differ very greatly morphologically from those of *N. Langsdorffii*, while *paniculata* chromosomes are very similar morphologically to *rustica* chromosomes. Considering this fact and the fact that *N. rupa* with 72 chromosomes do not show such striking variations as 42-chromosomic forms of *N. Vaviloviana*, it seems very probable that *N. paniculata* has participated in the origin of *N. rustica*, the latter being an amphidiploid from *N. paniculata* and some other 12-chromosomic ($n = 12$) species.

Institute of Genetics,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
1. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] R. E. Clausen and T. H. Goodspeed, Genetics, 10, 1925. [2] G. D. Karpechenko. Z. I. A. V., 48, 1928. [3] Д. Костов, ДАН, т. I, № 4, 1934. D. Kostoff C. R. Acad. Sci. URSS, v. I, № 4, 1934.

ГЕНЕТИКА

Г. Г. МЕЛЛЕР, член-корреспондент Академии Наук СССР, и А. А. ПРОКОФЬЕВА

ХРОМОНЕМА ИНЕРТНОГО РАЙОНА *X*-ХРОМОЗОМЫ *DROSOPHILA*

1. Инертный район *X*-хромозомы *Drosophila melanogaster* может быть обнаружен на особенно удачных препаратах слюнных желез как очень тонко поперечно-исчерченный участок, который или большая часть которого лежит вправо от самого правого кольца пейнтеровской стандартной карты; этот район обычно маскируется хромоцентром. На рисунках Пейнтера он представлен двумя кольцеобразными образованиями, видимыми справа от самого правого кольца; подобная картина зависит от частого отсутствия конъюгации двух гомологичных инертных областей вблизи нити веретена.

2. Инертный район содержит по меньшей мере пять или шесть довольно тесно расположенных, тонких колец (посредством более совершенной техники можно было бы обнаружить больше), несколько напоминая этим по внешности четвертую хромозому.* Сравнение нормального материала с материалом, содержащим инверсии известной генетически длины, не только делает возможным установление того, что район этот является инертным, но и показывает также, что ген bobbed лежит в левой его части, в пределах левых двух или трех обнаруженных колец, в то время как точка прикрепления нити веретена лежит в правом участке. Оба эти участка составляют значительную часть инертного района, видимого в метафатической хромозоме.

3. Характер этого района на препаратах слюнных желез указывает, что хромонема в нем имеет, в основном, то же строение, как и в активном районе, и содержит шесть или больше генов, расположенных подобно генам в этом последнем. Гены эти, несомненно, функционируют, и функции некоторых из них уже частично известны. Все те, которые известны, до некоторой степени гомологичны генам, расположенным в *Y*-хромозоме, с которой возможен и перекрест.

4. Ввиду того, что в метафатической хромозоме этот район не многим меньше, чем в хромозоме слюнной железы, становится несомненным, что он просто не скручивается в спираль, когда хромозома претерпевает подготовительные к митозу изменения. Это предположение было сделано еще при открытии существования инертного района (Muller and Painter, 1932), но не казалось тогда вероятным. Хромонема в этом районе должна поэтому облекаться большим количеством добавочного (не генного) хроматинового материала, крторый делает его во время митоза приблизительно одинаковой толщины со скрученным в спираль „активным“ районом.

* Статья Бриджеса (Journ. Hered., Feb. 1935), в которой даны подробные карты всех хромозом, была получена нами после того, как настоящая статья была закончена. На его карте *X*-хромозомы показан район, лежащий справа от самого правого заметного кольца и содержащий четыре относительно неотчетливых двойных колец (в таких случаях следует учитывать возможность повторения вследствие диффракции) и около семи очень неотчетливых одиночных колец. Хотя Бриджес в своей статье не устанавливает, что этот район соответствует инертному, в действительности он несомненно соответствует ему, как это устанавливается в настоящей статье, и таким образом более подробная карта этого района будет необходима при его дальнейших цитологических исследованиях. Можно утверждать, однако, что, не прибегая к микрофотографии в ультрафиолетовом свете, а пользуясь исключительно имевшимся до сих пор в нашем распоряжении оптическим и осветительным оборудованием, наблюдать обнаруживаемые в этом районе детали было бы невозможно.

5. Эти факты объясняют как низкую частоту мутаций, так и низкую частоту перекреста, наблюдаемые в инертном районе, и небольшой эффект гиперплоидии и гипоплоидии, несмотря на его значительную длину в метафазе, на том простом основании, что действительная длина хромонемы и число генов в нем относительно малы по сравнению со спирально закрученным активным районом. В соответствии с этим можно сделать вывод, что хромонема в инертном районе значительно более подвержена разрывам при действии X-лучей (точно также, как и при приготовлении препаратов слюнных желез), чем в равном отрезке длины хромонемы в активном районе.

6. Таким образом инертный район является инертным не в смысле содержания в нем многих генов, относительно бездеятельных в развитии и т. д., но в том смысле, что в метафазе он, в значительно большей пропорции чем активный район, состоит из веществ, внешних по отношению к самим генам. Хромонема не инертна, и гены расположены в ней нормально, но она покрыта коркой и не скручивается в спираль, что возможно объясняется присутствием этого материала. По всей вероятности, этот самый внешний хроматиновый материал в клетках слюнных желез и в других „покоящихся“ клетках и помогает образованию основы хромоцентра.

Институт генетики.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
14 III 1935.

GENETICS

THE STRUCTURE OF THE CHROMONEMA OF THE INERT REGION OF THE *X*-CHROMOSOME OF *DROSOPHILA*

By H. J. MULLER, Corresponding Member of the Academy, and A. A. PROKOFJEVA

(1) The inert region of the *X*-chromosome of *Drosophila melanogaster* is identifiable in especially well prepared specimens of salivary gland material as a very faintly cross-striated region most or all of which is located just to the right of the rightmost band shown in Painter's standard map; this region is usually obscured by the chromocenter. In Painter's figures it is represented by the two ring-like bodies shown to the right of the rightmost band; this appearance is due to the frequent non-conjugation of the two homologous inert regions in the vicinity of the spindle fibre.

(2) This inert region contains at least five or six rather closely spaced faint cross-striations (more might be demonstrable by a more refined technique), the appearance here being morphologically somewhat similar to that of the fourth chromosome.* Comparison of normal material with

* The article by Bridges (Journ. Hered., Feb. 1935) giving his detailed maps of all the chromosomes has come to hand after the completion of the present article. His map of the *X*-chromosome shows a region lying to the right of the rightmost conspicuous band, and containing four relatively faint double striations (in such cases the possibility of repetition caused by diffraction must be taken into consideration) and about seven very faint single striations. Although this region has not, in his article, been identified as corresponding to the inert region, it does obviously correspond with this region as identified in the present article, and the more detailed map of it there available should

that containing inversions of genetically known lengths not only makes possible the identification of this region as the inert region, but shows bobbed to lie in the left-hand portion of it, in the region of the first two or three of the demonstrated striations, while the spindle-fibre locus lies in the portion to the right of this. Both of these portions produce an appreciable part of the inert region visible in the metaphase chromosome.

(3) The appearance of this region in salivary gland material indicates that its chromonema has essentially the same structure as that of the active region and contains six or more genes spaced like those in the active region. These genes are no doubt functional, the functions of several being already known in part. All those known are to some degree homologous with genes located in the *Y*-chromosome, with which they can cross over.

(4) Since the length of this region in the metaphase chromosome is little less than in the salivary gland chromosome, it is evident that — as suggested as one possibility when this region was first discovered (Muller and Painter, 1932), but one not then thought probable — this region simply does not become coiled when the chromosome undergoes the transformations preparatory for mitosis. The chromonema of this region must therefore become laden with much accessory (non-genic) chromatin material, which at the time of mitosis gives it approximately the same thickness as that of the coiled „active" region.

(5) These facts explain both the low frequency of mutation and of crossing-over in the inert region, and the small effect of hyper- and hypoploidy, despite the apparently considerable length of this region at metaphase, on the simple basis that the actual chromonema length and number of genes is relatively very small compared with that of the coiled active region. In accordance with this the conclusion must be drawn that the chromonema of the inert region is much more liable to breakage by *X*-rays (as well as in making preparations of salivary gland material) than is an equal real length of chromonema of the active region.

(6) The inert region is therefore seen not to be inert in the sense of containing many genes that are relatively functionless, but in the sense of being composed, at metaphase, of an excessively large proportion of material extraneous to the genes themselves. The chromonema is not inert but encrusted, and the genes in it lie normally arranged, except for the lack of coiling of the chromonema, referable perhaps to the presence of this material. It is likely that it is this same extraneous chromatin material which, in the salivary gland and other „resting" cells, forms the basis of the chromocenter.

Institute of Genetics,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
14. III. 1935.

---

accordingly be indispensable in further cytological investigations of this region. We may say, however, that, short of ultraviolet microphotography, it would be impossible to observe the degree of detail there shown with the optical equipment and equipment for illumination that has been available to us.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. М. КАТУНСКИЙ

РОСТОВОЕ ВЕЩЕСТВО КАК ФАКТОР ФОРМООБРАЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОРГАНИЗМОВ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером. 13 I 1935*)

Ростовое вещество (auxin, Wuchsstoff-A, phytohormon), согласно представлениям большинства современных исследователей, является веществом гормонального типа, вызывающим вытяжение клеток (Boysen-Jensen, Went, Dolk. Söding, Heyn и др).

С этой точки зрения ростовое вещество необходимый фактор так наз. второй фазы роста — вытяжения органа и предпосылка последующего процесса дифференциации.

Существующее мнение Холодного о том, что „ростовое вещество тормозит вытяжение клеток и стимулирует клеточное деление", не соответствует известным фактам и имеет чисто умозрительный характер (Laibach).

В последнее время высказано предположение о стимулирующем действии ростового вещества на ростовой процесс в целом, без дифференциации его на фазы (Machmann и др.). В доказательство приводят несколько измерений количества ростового вещества (по Венту) в различных животных тканях и злокачественных опухолях, из которых видно, что содержание его тем больше, чем интенсивнее процесс роста исследуемого объекта.

Но имеются и прямо противоположные данные: например, содержание ростового вещества в семенах падает по мере их прорастания, т. е. проростки имеют меньшие концентрации ростового вещества, чем покоющиеся семена (*Avena, Vicia Faba* и др.).

Особенное значение имеют последние работы Тимана, Скоога и Лайбаха (Thimann, Skoog, Laibach). Эти исследователи пытались выяснить роль ростового вещества в так наз. корреляциях роста. И им удалось показать тормозящее действие его на развитие пазушных почек, на образование „отделяющего слоя" в черешках листьев и т. д.

Механика этого торможения, вызываемого ростовым веществом, осталась по существу не выясненной. Но все же можно указать здесь на гипотезу Лайбаха о том, что ростовое вещество, вызывая рост одних, существующих уже органов, тем самым угнетает рост других, а также процессы новообразования.

Экспериментальной морфологии давно уже был известен факт наличия в растительных организмах значительнейших потенций формообразования, реализующихся лишь в особых условиях, в форме так наз. явлений регенерации, и отсюда неоднократно делалось предположение о существовании ограничивающего фактора (Vöchting, Goebel), природа которого до сих пор не получила рационального объяснения, если не считать теорий „ограниченности пищевых ресурсов" растительного организма, „расстройств питания" при ранениях, вызывающих вторичное формообразование-регенерацию и т. д.

В эти теории не укладывается и малой доли существующего фактического материала. Но возможен и другой подход к решению вопроса.

В самом деле, в основе всякого формообразования как эмбрионального процесса лежит клеточное деление. Ростовое же вещество, как известно, стимулирует клеточное вытяжение, а последнее не только во времени отделено от процесса клеточного деления (для данной клетки), но и требует для своего прохождения отличных условий, о чем свидетельствуют данные цитологов. Поэтому на основе факта известной противоположности клеточного вытяжения и клеточного деления, а также того обстоятельства, что ростовое вещество стимулирует только первое, можно было предположить, что вышеуказанным фактором ограничения формообразования и является ростовое вещество, которое, вызывая вытяжение клетки, лишает ее способности деления. Таким образом, теоретический анализ имеющихся данных о ростовом веществе в сопоставлении их со „старыми“ работами экспериментальных морфологов привел к созданию рабочей гипотезы о тормозящем действии ростового вещества на клеточное деление как на основную форму эмбрионального развития, включая сюда и явления регенерации. В настоящем сообщении дается первая попытка экспериментального обоснования вышеизложенной гипотезы.

Основной задачей экспериментальной работы было поставлено выяснение действия ростового вещества на клеточное деление, а основным методическим требованием к ее постановке являлось по возможности непосредственное воздействие первого на второе.

Кроме того интересно было также выявить влияние ростового вещества на образование адвентивных пробегов, поскольку имеющиеся данные относятся преимущественно к развитию превентивных.

Для исследования влияния ростового вещества на клеточное деление были взяты объект и методика, уже применявшиеся для подобных целей и оправдавшие себя в работах Лампрехта и Габерляндта, именно, культура кусочков листьев суккулентов.

Подробное изложение этой методики дано в работе Лампрехта „Über die Kultur und Transplantation kleiner Blattstückchen“.

Выбранный объект, — регенерирующие с поверхностей срезов кусочки листа, превосходен благодаря легкости произвольного получения клеточных делений и возможности непосредственного воздействия на них со стороны экспериментатора.

Источником ростового вещества в опытах служили срезанные верхушки колеоптилей *Avena* и *Zea mays*, высотой 2—3 мм. В опытах, длившихся обычно 7—9 дней, эти верхушки ставились прямо на поверхность среза или разрыва кусочка листа. При этом, верхушки колеоптилей сменялись в течении опыта 2—3 раза. На каждые 9 мм² опытной поверхности приходилась одна верхушка колеоптиля.

Ниже приводятся результаты только 2 серий опытов из 11 выполненных, так как все они дали одинаковые результаты. Опыты одной серии ставились в одной большой чашке Петри. В каждой серии имелись такие необходимые варианты в постановке опыта, и соответственно получились следующие результаты (см. табл. на стр. 663).

Положительный эффект клеточного деления всегда был хорошо выражен картинами образования многочисленных параллельных перегородок в 3—5 рядах клеток от поверхности среза (или разрыва).

Приведенные результаты опытов ясно показывают тормозящее действие верхушек колеоптилей и кончиков на регенерационные клеточные деления.

Таким образом, гипотеза о тормозящем действии ростового вещества на клеточное деление в данном случае полностью подтвердилась. Удале-

Серия 1. *Bryophyllum crenatum*, 5—13 III 1934 г.
Эффект клеточного деления

Series 1. *Bryophyllum crenatum*. March 5—13, 1933.
The Effect of Cell Division

Вариант опыта Variants of the experiment	№№ кусочка опыта Nos of pieces of leaf							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I. а) Поверхность среза (клетки повреждены) I. a) Cut surface (damaged cells)	+	—	+	+	+	+	+	+
б) То же, но с насаженными верхушками колеоптилей b) Ditto, with tips of coleoptiles applied	—	—	—	—	—	—	—	—
в) То же, но с насаженными кончиками корешков (*Zea mays*) c) Ditto, with root tips applied	—	+	—	—	—	—	—	—
II. г) Поверхность разрыва (клетки не повреждены) II. d) Ruptured surface (undamaged cells)	+	—	—	—	—	—	—	—
д) То же, но с нанесением кашицы растертого листа e) Ditto, with pulp of a crushed leaf applied	+	+	+	—	+	+	—	+
е) То же, но с насаженными верхушками колеоптилей f) Ditto, with tips of coleoptiles applied	—	—	—	—	+	—	—	+

Серия 2. *Peperomia mermorata*, 6—15 III 1934 г.

Series 2. *Peperomia mermorata*, March 6—15, 1934

Вариант опыта Variants of the experiment	№№ кусочка листа Nos of pieces of leaf							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I. а) Поверхность среза (клетки повреждены) I. a) Cut surface (damaged cells)	+	+	+	—	+	+	+	—
б) То же, но с насаженными верхушками колеоптилей b) Ditto, with tips of coleoptiles applied	—	—	—	—	+	—	—	—
в) То же, но с насаженными кончиками корешков c) Ditto, with root tips applied	—	—	—	—	+	+	—	—
II. г) Поверхность разрыва (клетки не повреждены II. d) Ruptured surface (undamaged cells)	—	+	—	—	—	—	—	—
д) То же, но с нанесением кашицы растертого листа e) Ditto, with pulp of a crushed leaf applied	—	+	+	+	+	+	—	—
е) То же, но с насаженными верхушками колеоптилей f) Ditto, with tips of coleoptiles applied	—	—	—	—	—	—	—	—

ние всех точек роста у некоторых растений легко вызывает на них образование адвентивных побегов (*Begonia rex*, некоторые из *Bryophyllum* и др.).

Для того чтобы выявить роль ростового вещества в этих явлениях, удалялись все точки роста корневой системы проростков *Vicia Faba*, и на место части их насаживались верхушки колеоптилей (всего 7—15). В этом случае образования адвентивных корешков не происходило, в то время как контрольные растения давали огромное количество их; вместо 9—12 удаленных придаточных корешков возникало 45—75 адвентивных. Опыты велись с горшечными культурами во влажных камерах в темноте.

Из этих опытов видно, что ростовое вещество угнетает и при достаточной концентрации полностью прекращает развитие пре- и адвентивных побегов.

Необходимо отметить, что во всех этих опытах не наблюдалось, в отличие от данных Лайбаха, сколько-нибудь значительного роста декапитированных частей при сообщении им ростового вещества.

Эти последние опыты показывают также, что растение может развить формообразовательно-ростовой процесс огромной мощности, в 5—7 раз, а вероятно и более интенсивный, чем обычно. Отсюда можно заключить, что, вопреки гипотезе Лайбаха, сам по себе процесс роста одних частей растения не является достаточной причиной угнетения роста и процессов новообразования других, так как растение способно в известных условиях развить значительно более мощный рост и формообразование.

Ростовое же вещество, как показали наши опыты, может являться достаточной причиной такого угнетения, в силу своего специфического действия на клетку.

Итак мы приходим к следующему заключению:

1. Ростовое вещество одновременно является фактором, тормозящим клеточное деление, и наоборот — стимулирующим клеточное вытяжение.

2. Тормозящее действие ростового вещества на клеточное деление является причиной угнетения им процессов развития и новообразования органов растения.

3. Угнетающее действие почек (и точек роста) на развитие пре- и адвентивных побегов, на новообразовательные процессы регенерирующих листьев (*Begonia rex*, *Bryophyllum* и др.) и т. д. имеет в своей основе продуцируемое ими ростовое вещество.

4. Ростовое вещество является одним из основных факторов онтогенетической корреляции растительного организма: соотношение частей, последовательности в развитии, ограничения роста органов и т. д.

5. Если бы удалось экспериментально получать значительные понижения концентрации ростового вещества в растительном организме или частях его, то вероятно будут вызваны к жизни формообразовательные процессы исключительной интенсивности. Путь для работ в этом направлении намечают исследования Skoog'a, которому при помощи X-лучей удалось инактивировать ростовое вещество в проростках *Avena*.

Необходимо также попытаться применить для этих целей кроме X-лучей и другие виды лучистой энергии.

Московский государственный университет.

Поступило
13 I 1935.

GROWTH-PROMOTING SUBSTANCE AS A FACTOR IN THE FORMATION OF PLANT ORGANISM

By V. M. KATUNSKIJ

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 13. I. 1935*)

Growth-promoting substance (otherwise auxin, Wuchsstoff-A, phytohormone), according to the opinions of the majority of modern investigators, is a substance of a hormone type stimulating the elongation of cells (Boysen-Jensen, Went, Dolk, Söding, Heyn, etc.).

From such a standpoint, growth-promoting substance is a necessary factor of the so-called second stage of growth — the elongation of the organ—and the prerequisite for the subsequent differentiation process.

The opinion of Cholodni that „growth-promoting substance impedes the elongation of cells and stimulates cell-division" does not accord with known facts and is of a purely speculative nature (Laibach).

The suggestion has recently been made to the effect that the growth-promoting substance stimulates the process of growth as a whole (Machmann and others). By way of proof some measurements are given of the quantity of growth-promoting substance (according to Went) in the various animal tissues and malignant tumours, whence it may be seen that the more intense the process of growth of the organ under consideration the greater the content of growth-promoting substance.

But there are directly contrary data, as, for instance, the content of growth-promoting substance in seeds decreases with their growth, i. e., seedlings have a lower concentration of growth-promoting substance than dormant seeds (*Avena*, *Vicia Faba*, and others).

The latest works of Thimann, Skoog, and Laibach, are of especial importance. These investigators directed their efforts to the elucidation of the role of growth-promoting substance in the so-called correlations of growth. They succeeded in demonstrating its inhibitory influence on the development of axillary buds, on the formation of the „separating layer" in leaf-stalks, etc.

The mechanism of this inhibition caused by the growth-promoting substance has remained obscure. According to Laibach's hypothesis, growth-promoting substance, stimulating the growth of certain already existing organs, thereby d presses the growth of others and also the processes of new formations.

Specialists in experimental morphology have known for a long time of the existence in plant organisms of considerable formative potentialities which become realized only under specific conditions, namely, in the form of so-called regeneration phenomena, whence originated the suggestion of the existence of a limiting factor (Vöchting, Goebel). The nature of this factor has as yet received no rational explanation, except the theories of the limitation of food supplies in plant organisms and of nutritional disturbance in cases of wounds causing secondary formation-regeneration, etc.

These theories do not account for even a small part of the observational data. However, another solution of the problem is possible. In fact, cell-division forms the basis of all formations, and growth-promoting substance,

as is known, stimulates cell-elongation, but this last not only constitutes a different process from that of cell-division in respect of time (as regards a given cell), but also requires, according to the data of cytologists, quite other conditions for its occurrence.

Therefore, on the basis of the fact that cell-elongation and cell-division are to a certain extent opposite processes and also that growth-promoting substance stimulates only the first of these, we are justified in supposing that this growth-promoting substance, which by exciting the elongation of cells inhibits their power of division, constitutes the above described formation limiting factor. Thus, a theoretical analysis of existing data on growth-promoting substance in conjunction with the „old" works of experimental morphologists has led to the working hypothesis of the inhibitory influence of growth-promoting substance on cell-division as the fundamental form of embryonic development, including phenomena of regeneration.

This paper treats of the first attempt to find experimental proof of the above hypothesis.

The fundamental object of the exprimental work was to elucidate the effect of growth-promoting substance on cell-division, while the fundamental condition for its performance consisted in the direct action, as far as possible, of the first on the second.

Moreover, it was of interest to determine the influence of growth-promoting substance on the formation of adventive shoots, inasmuch as existing data relate chiefly to the development of preventive ones.

The subject and method chosen for investigating the effect of growth-promoting substance on cell-division were the same as those used with success for the same purpose by Lamprecht and Haberlandt, namely, the cultivation of pieces of leaves of succulents.

A detailed description of this method is given in Lamprecht's treatise „Über die Kultur und Transplantation kleiner Blattstückchen".

The object chosen, namely, regenerating pieces of leaves, is an excellent material for this purpose in view of the ease of controlling cell-division and of the possibility of direct control by the experimenter.

The cut off tips of the coleoptiles of *Avena* and *Zea mays*, of about 2—3 mm in height, served as the sources of growth-promoting substance.

In the experiments (usually continuing from 7 to 9 days) these tips were placed directly on the surface of the cuts or ruptures on the leaves. The tips of coleoptiles were renewed 2 or 3 times during the experiment. There was one tip of coleoptile to every 9 mm^2 of experimental surface.

The results of only 2 of the 11 series of experiments are tabulated above (p. 663—664), inasmuch as all the experiments gave identical results. The experiments of each series were performed in one large Petri dish. Each series included the necessary variants in the experimental methods.

The positive effect of cell-division was always clearly manifested in the formation of numerous parallel palisades in the 3rd—5th rows of cells from the surface of the cut (or rupture).

The above-tabulated results of the experiments clearly demonstrate the inhibitory action of the coleoptiles or root tips on regenerative cell division.

Thus, the hypothesis of the inhibitory influence of growth-promoting substance on cell-division has been fully confirmed. The removal of all the growing points easily causes in some plants the formation of adventive shoots (*Begonia rex*, some plants of the genus *Bryophyllum*, and others).

In order to demonstrate the role of growth-promoting substance in these phenomena, all the growing points of the root system of *Vicia Faba* seedlings were removed, and tips of coleoptiles were substituted (7—15 in all) in place of some of them. There occurred no formation of adventive rootlets, while enormous numbers of them appeared in the control plants (from 45 to 75 adventive rootlets instead of the 9—12 auxillary rootlets removed). These experiments were carried out on pot cultures in dark and damp chambers.

The experiments show that growth-promoting substance depresses and, if in sufficient concentration, even completely inhibits the development of preventive and adventive shoots.

It should be noted that in all these experiments, contrary to Laibach's data, no considerable growth of the decapitated parts was to be observed when growth-promoting substance was imparted to them.

These experiments likewise show that a plant can develop a formative growth process of enormous vigour exceeding by 5—7 and probably more times that of normal growth. Hence, one is justified in concluding, contrary to Laibach's hypothesis, that the process of growth of some parts of a plant by itself cannot cause the depression of growth and of formative processes of other parts, as under certain conditions the plant is capable to develop a much more vigorous growth.

Growth-promoting substance, as our experiments have shown, can cause such depression by reason of its specific influence on cells.

We, thus, arrive at the following conclusions.

1. Growth-promoting substance appears to be a factor inhibiting cell-division and simultaneously stimulating cell-elongation.

2. The inhibitory action of growth-promoting substance on cell-division is the cause of the depression of the processes of development of plant organs.

3. The depressive action of buds (and growing points) on the development of preventive and adventive shoots, on the new growth processes of regenerating leaves (*Begonia rex*, *Bryophyllum*, etc.), and so on, is due to the action of the growth-promoting substance produced by them.

4. Growth-promoting substance is one of the fundamental factors of the ontogenetic correlation of a plant organism: correlation of parts, consecutiveness in development, growth-limit of organs, etc.

5. If it were possible experimentally to lower considerably the concentration of growth-promoting substance in the plant organism or in its parts, it is probable that formative processes of exceptional vigour would be thereby stimulated. Skoog's investigations outline the path to be followed, for he succeeded in inactivating growth-promoting substance in *Avena* seedlings by means of X-rays.

It is also necessary to attempt to apply for this purpose other forms of radiation besides X-rays.

Moscow State University.

Received
13. I. 1935.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. Н. ДИВИНСКИЙ

О КРИТИЧЕСКОМ ПЕРИОДЕ У ХЛОПЧАТНИКА

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 7 I 1935*)

Последними работами по завяданию растений Вальтера (1) и Коломийца (2) установлено, что непродолжительное завядание, данное в период выхода в трубку, накладывает тяжелый отпечаток на весь дальнейший ход

Фиг. 1. Растение № 6 — сорт „Навроцкий", контроль (60% влажн.); №№ 49 и 50 — с 20 дн. до цветения 30%, а после цветения 60% влажности; № 18 — сорт 8517, контроль (60% влажн.); №№ 87 и 85 — с 20 дней до цветения 30%, а после цветения 60% влажности.

Fig. 1. Plant No 6, Navrotsky variety, control (60% moisture); Nos 49 and 50, with 30% moisture from the 20th day till flowering, then 60%; No 18, 8517 variety, control (60% moisture); Nos 67 and 85, with 30% moisture from the 20th day till flowering, then 60%.

развития растения. Вредное влияние завядания не наблюдается в случае, если оно дается перед выходом в трубку в период кущения. В этом случае наблюдается даже некоторое благоприятное его действие на дальнейшее развитие растений (3). Период перед выходом в трубку является критическим периодом в отношении влаги. Этот период теперь нельзя трактовать как агрономически присущий растению в любой момент развития только от климатических условий местности, как это делает Апци. Одинаковые результаты в определении критического периода были получены в условиях влажного климата Ленинграда (Вальтер) и в более сухом климате Харькова (Коломиец).

Следовательно, критический период присущ растению независимо от климатических условий. Определение момента в жизни растения,

в который оно наиболее чувствительно к недостатку воды, является необходимым условием правильного понимания гидромодуля той или иной культуры орошаемого хозяйства.

С целью определения критического периода у хлопчатника были поставлены опыты с уменьшением почвенной влаги в разные сроки возраста растений. Опыт проводился в вагнеровских сосудах, емкостью 20 кг сухой почвы. Почва — пахотного горизонта с влагоемкостью 40%.

При постановке опыта мы стремились получить возможно хорошо развитые растения. Для этого в каждый сосуд вносили высокие дозы удобрения, применявшиеся в опытах Сабинина (1928), а именно: азот в форме азотнокислого аммония из расчета 6 г на растение и фосфора в форме двойного суперфосфата — 9 г P_2O_5 на растение.

Отношение N : P = 1 : 1.5.

Фиг. 2. Корни. 1 — „Навроцкий", контроль; 2 — „Навроцкий", с 20 дн. возраста до цветения 30%, после цветения 60% влажности; 3 — № 8517, контроль; 4 — № 8517, с 20 дн. возраста до цветения 30%, после цветения 60% влажности.

Fig. 2. Roots. 1) Navrotsky, control; 2) Navrotsky, 30% moisture from the 20th day till flowering, then 60%; 3) № 8517 control; 4) № 8517, 30% moisture from the 20th day till flowering, then 60%.

Опыт был поставлен на двух сортах: „Навроцкий" и № 8517. Сосуды каждого сорта были разделены на три серии, в каждой по 4 сосуда.

В первой серии сосудов (контроль) растения росли все время при 60% влажности от полной влагоемкости; во второй до 20 дней росли при 60%, а затем до цветения при 30% влажности, а после начала цветения опять влажность почвы доводилась до 60% и на этом уровне оставалась до конца года; третья серия от второй отличалась только тем, что у ней снижение процента влаги до 30% произвели с 30-дневного возраста, т. е. на 10 дней позже второй, а остальные условия опыта были те же, что и во второй.

В период понижения почвенной влаги подопытные растения обеих серий и по обеим сортам не показывали подвядания листьев даже в самое жаркое время дня.

Во второй серии недостаточная влажность была установлена за 7 дней для „Навроцкого" и за 8 дней для № 8517 до начала бутонизации у кон-

Урожай сырца, надземной массы вегетативных органов и корней в условиях оптимального водоснабжения и закалки, на одно растение в граммах

Yield of Raw Cotton, of the Overground Mass of Vegetative Organs, and of Roots, under Conditions of Optimum Water Supply and those of Hardening (in Grams per Plant)

№	Сорт и варианты опыта Variety of cotton plant and experiment variants	Вес сухой надземной массы вегетативных органов Dry weight of overground mass of vegetative organs	Вес сухой массы корня Dry weight of root mass	Вес сырца до заморозка Weight of raw cotton before advent of frosts	Вес сырца после заморозка Weight of raw cotton after advent of frosts	Вес курака Weight of „kuraka"	Общий вес сырца Total weight of raw cotton	Общий вес сухой массы Total weight of dry mass	Число коробочек на одно растение Number of bolls per plant
	Сорт „Навроцкий" Navrotsky variety								
1	Контроль, 60 % влажности Control 60 % soil moisture	138.0	28.5	65.3	42.2	—	107.4	64.9	17.7
	В процентах In percentage	100	100	100	100	100	100	100	100
2	С 20 дн. возраста до цветения 30 %, после начала цветения 60 % 30 % after 20th day, 60 % after commencement of flowering	78.0	14.5	56.5	16.5	4	77.0	16.90	13.0
	В процентах In percentage	66.5	47.5	86.5	39.1	—	71.6	61.6	73.4
3	С 30 дн. возраста до цветения 30 %, после начала цветения 60 % 30 % after 30th day, 60 % after commencement of flowering	86.5	17.5	60.0	28.3	9.3	97.8	200.8	15.8
	В процентах In percentage	62.7	59.2	92.0	66.8	—	90.5	73.4	89.2
	Сорт „Аккаля 8517" Akkalya-8517 variety								
4	Контроль, 60 % влажности Control, 60 % soil moisture	125.2	25.3	59.4	45.4	—	104.8	255.1	16.2
	В процентах In percentage	100	100	100	100	—	100	100	100
5	С 20 дн. возраста до цвет. 30 %, после начала цветения 60 % 30 % after 20th day, 60 % after commencement of flowering	47.6	8.3	35.1	26.7	—	61.8	119.7	10.7
	В процентах In percentage	38.1	32.8	59.2	58.7	—	59.0	46.8	61.7
6	С 30 дн. возраста до цветения 30 %, после начала цветения 60 % 30 % after 30th day, 60 % after commencement of flowering	57.4	12.6	41.2	28.0	9.4	88.6	158.6	13.7
	В процентах In percentage	45.8	49.8	69.4	61.7	—	84.6	61.2	84.4

тропных растений. В третьей серии это было сделано на 4-й день после бутонизации.

Особенно вредное действие понижения почвенной влажности сказалось во второй серии.

Уменьшилось общее развитие надземных и подземных органов (см. фиг. 1 и 2), снизился вес корня до 77.2%, сухой вес вегетативных органов до 61.9%, число коробочек до 38.3%, урожай сырца до 41% и общий вес сухой массы до 53.2%.

Снижение почвенной влаги на 10 дней позже во 2-й серии уже не так резко сказывается на снижении урожая. Хотя все же показатели развития на много ниже контроля.

Растения третьей серии менее снизили урожай и особенно урожай сырца, тогда как во второй серии (получившей недостаточное водоснабжение перед бутонизацией) урожай сухой массы и также урожай сырца резко снизился (1). Следовательно, наибольшая чувствительность к недостатку почвенной влаги (критический период) у хлопчатника имеется перед бутонизацией. Т. е. у хлопчатника также как и у пшениц критический период падает на момент формирования репродуктивных органов, которое происходит очевидно дней за 7—10 до появления бутонов.

Различие в снижении урожаев между „Навроцким" и № 8517, во-первых, надо отнести за счет раннего наступления критического периода у сорта № 8517 и, во-вторых, очевидно, сорт № 8517 более чувствителен к недостатку воды в почве.

В обеих сериях и по обоим сортам при недостаточном водоснабжении выявляется большая депрессия в развитии корней (см. фиг. 2), поэтому широко распространенное в агрономических кругах хлопководства, но ни чем не обоснованное мнение о том, что хлопчатник в период недостаточного водоснабжения значительно лучше развивает корневую систему, чем при хорошем увлажнении почвы, является неверным.

Проведенные исследования показывают, что недостаточное почвенное увлажнение в молодом возрасте как агротехнический прием в стимулировании развития корневой системы и повышения урожайности хлопчатника рекомендовать нельзя.

Настоящая работа входит в общий план работ по засухоустойчивости хлопчатника, проводящихся под руководством проф. В. А. Новикова.

Лаборатория физиологии
Центральной селекционной станции НИХИ.
Ташкент.

Поступило
7 I 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE CRITICAL PERIOD OF THE COTTON PLANT

By V. I. CIVINSKIJ

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 7. I. 1935*)

The latest works of Walter (1) and Kolomiec (2) have established that wilting of short duration occurring in the shooting stage affects all the further development of the plant. But if wilting occurs in the tillering stage, before the shooting stage, then no injurious effects are to be observed. On the contrary, a certain favourable influence on the further development of the plant may be noticed in the latter case (3). The period before the

shooting stage thus appears to be a critical period as regards moisture. This period can no longer be regarded as possible, from the agricultural standpoint, at any moment of the plant's development and as depending exclusively upon local climatic conditions. Similar results in the determination of the critical period were obtained under the conditions of the moist climate of Leningrad (Walter) and of the drier climate of Kharkov (Kolomiec). Consequently, the critical period is a quality of the plant independent of climatic conditions. The determination of the moment in the plant's life when its sensitiveness to moisture deficiency is greatest is necessary for a correct understanding of the hydromodulus of any irrigated agricultural plants.

Our present object was to determine the critical period of the cotton plant. Experiments were undertaken in which the soil moisture content was reduced in different stages of growth. These experiments were carried out in Wagner's vessels containing 20 kg of dry soil each. The soil used had a water holding capacity of 40 per cent.

We wished to guarantee the best possible development of our experimental plants. We, therefore, introduced into each vessel high doses of the same fertilizers as had been used by Sabinin in his experiments (1929), viz. 6 g of nitrogen in the form of ammonium nitrate and 9 g of phosphorus in the form of double superphosphate (P_2O_5 per plant). The ratio N : P was 1 : 1.5.

The experiment was carried out on two varieties, Navrotsky and 8517. There were three series of 4 vessels for each variety.

The first (control) series of vessels was kept the whole time at a 60 per cent soil moisture content of the maximum water holding capacity. The plants of the second series were kept for 20 days at 60 per cent soil moisture and then at 30 per cent till the beginning of flowering, when the soil moisture was again raised to 60 per cent. In the third series the moisture content was lowered to 30 per cent on the 30th day, i. e., ten days later than in the second series. Other conditions were the same as those of the second series.

The experimental plants of both series and both varieties did not show any signs of wilting during the period of lowered moisture content, even at the hottest time of the day.

In the second series moisture deficiency was set up on the 7th day, as regards the Navrotsky variety, and on the 8th day, as regards the 8517 variety, before the commencement of budding of the control plants. In the third series this occurred on the 4th day after their budding.

The lowering of the soil moisture content was especially injurious to the second series. The general development of the overground and underground organs was checked (see Figs 1 and 2, pp. 668—669). The weight of the root fell to 77.2 per cent, the dry weight of the vegetative organs, to 61.9 per cent, the number of bolls, to 38.3 per cent, the yield of raw cotton, to 41 per cent, and, lastly, the total dry weight, to 53.2 per cent.

The lowering of the soil moisture content in the second series occurring 10 days later, did not cause so marked a decrease in the yield. Still, the indices of growth were much lower than those of the control plant.

Plants of the third series showed a smaller decrease in the yield and, especially, in that of raw cotton. Plants of the second series (with deficient water supply before the budding stage) showed a marked decrease in the yield of dry mass and raw cotton (see the table p. 670). Therefore the cotton plant manifests the highest sensitiveness to soil moisture deficiency before

the budding stage. Thus, the critical period of the cotton plant, similarly to that of the wheats, falls on the period of the formation of the reproductive organs, which seems to occur from 7 to 10 days before the appearance of the buds.

The difference in the decrease of yield between the Navrotsky and the 8517 varieties seems to be due, in the first place, to the early onset of the critical period in the 8517 variety and, secondly, to the greater sensitivity of this variety to lack of soil moisture.

In both series both varieties show a considerable depression in their root growth (see Fig. 2). This shows the fallacy of the opinion wide-spread among agriculturists that the cotton plant develops a much better root system under conditions of deficient water supply than under those of abundent soil moisture.

Our investigations demonstrate that insufficient soil moisture during the early stages of growth cannot be recommended as an agricultural method of stimulating the development of the root system and of raising the cotton crop.

This work enters into the general plan of work on drought resistance of the cotton plant, which is being carried out under the guidance of Prof. V. A. Novikov.

Physiological Laboratory,
Central Plant Breeding Station,
Cotton Institute.
Tashkent.

Received
7. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] О. А. Вальтер, В. Л. Бровцина и Е. В. Лебедянцева, Тр. Лабор. физиол. и биохимии растений АН СССР, т. I, 1934. O. A. Walter, V. L. Brovcina, and E. V. Lebediantceva, Mem. Labor. Physiol. and Biochem. of Plants, Acad. Sci. URSS, vol. I, 1934. [2] И. А. Коломиец, Тр. Лабор. физиол. и биохимии растений АН СССР, т. I, 1934. I. A. Kolomiec, Mem. Labor. Physiol. and Biochem. of Plants, Acad. Sci. URSS, vol. I, 1934. [3] И. И. Туманов, Тр. по прикл. бот., ген. и селекции, т. XVII, вып. 4. 1926. I. I. Tumanov, Mem. Appl. Bot., Genetics, and Plant Breeding, vol. XVII, № 4, 1926.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЗООЛОГИЯ

Л. В. ПОЛЕЖАЕВ

О ВОЗОБНОВЛЕНИИ РЕГЕНЕРАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ У БЕСХВОСТЫХ АМФИБИЙ. II

(*Представлено академиком Н. В. Насоновым 2 I 1935*)

В первом сообщении([3]) нами была показана возможность возобновления регенерационной способности у головастиков *Rana temporaria* при их метаморфозе. В настоящей статье мы сообщаем данные, имеющие целью проверить и несколько углубить данные, полученные нами в первой работе.

Процесс метаморфоза головастиков можно разбить на следующие стадии:

I стадия — задние конечности головастика не расчленены еще на бедро и голень; дистальная часть конечности представляет собой зачаток лопатовидной формы без дифференцировки зачатков пальцев или с началом таковой;

IIа стадия — бедро и голень образуют тупой угол; зачатки пальцев ясно выражены;

IIb стадия — бедро и голень образуют все еще тупой угол, но конечности уже более развиты и достигают бо́льших размеров;

IIIa стадия — бедро и голень образуют острый угол; брюшко округло; передние конечности не выпячиваются под оперкулярной мембраной;

IIIb стадия — бедро и голень образуют острый угол; брюшко поджаро; передние конечности сильно выпячиваются под оперкулярной мембраной;

IV стадия — передние конечности только-что прорезались;

V стадия — хвост начинает резорбироваться.

Из работы Лиознера ([2]), подтвержденной нами ([3]), следует, что головастики *Rana temporaria* еще способны к регенерации задней конечности на I стадии, но утрачивают эту способность на IIa стадии.

Мы исходили из предположения, что регенерация конечности на первой фазе развития связана с интенсивным накоплением регенерационного материала на ампутационной раневой поверхности. Исчезновение регенерационной способности мы поставили в связь с отсутствием достаточно интенсивного накопления этого материала. Таким образом, если эта мысль верна, то можно предположить, что, интенсифицируя процесс пролиферации регенерационного материала на ампутационной раневой поверхности, нам удастся получить регенерацию конечности на той стадии, когда регенерационная способность ее уже исчезла. Мы употребили метод травматизации обрубка ампутированной конечности для интенсификации пролиферационных процессов и получили регенерацию травматизированной конечности на стадии IIa при отсутствии регенерации другой, ампутированной и нетравматизированной конечности того же головастика.

Первая серия настоящей работы имела целью еще раз проверить эти данные. Материалом исследования служили головастики *Rana temporaria*. Опыт ставился следующим образом. У головастиков, взятых на IIa стадии, ампутировались обе задние ножки на уровне колена. Остаток правой ножки сильно травматизировался в поперечном и продольном направлении посредством тонкого скальпеля или иголки. Остаток левой ножки не подвергался травматизации и служил контролем.

Уже через одни сутки можно было наблюдать сильную гиперемию и набухание правой конечности, в левой конечности этого не наблюдалось. Гиперемия в некоторых случаях держалась до 12—18 дней с момента операции. Через 3—5 недель с момента операции головастики фиксировались в спирту. Результаты опыта сведены в табл. 1.

Таблица 1 — Table 1

Оперировано Total number of tadpoles	Осталось к концу опыта Number of tadpoles at end of experiment	Правая ножка регенерировалась, левая — нет Number of tadpoles whose right leg regenerated and left one did not	Правая ножка регенерировалась полностью, левая — частично Right leg regenerated completely, left one partially	Регенерировались обе ножки Both legs regenerated	Ни одна ножка не регенерировалась No legs regenerated	Правая ножка регенерировалась неполностью, левая — полностью Right leg regenerated partially, left one completely	Зафикс. через 12—14 дней после операции Fixed in 12 to 14 days after the operation	Зафикс. в начале регенерации правой ножки Fixed at beginning of regeneration of right leg
225	30	5	1	6	9	1	7	1

При рассмотрении результатов опыта прежде всего следует отметить очень большой процент смертности. Объясняется это высокой лабильностью головастиков и нанесением сильной травмы.

Полученные данные с очевидностью указывают на то, что травматизация активировала обрубок конечности к регенерации; в пяти случаях правая конечность регенерировалась полностью, тогда как левая совсем не регенерировалась, и на дистальном конце ее образовывался лишь очень небольшой тоненький отросток.

Те случаи, где регенерировались обе ножки, указывают на то, что головастики были еще способны к регенерации. Практически очень трудно отграничить первую позднюю стадию от IIa стадии. Те случаи, где не регенерировались обе ножки, указывают, как нам кажется, на две возможности: либо на недостаточно сильную травматизацию опытной ножки либо на то, что, несмотря на сильную травматизацию, ткани конечности оказывались уже неспособными к соответствующей реакции, к достаточно интенсивной пролиферации на ампутационной раневой поверхности. Тот случай (один), когда нетравматизированная ножка регенерировалась полнее, чем травматизированная ножка, может быть объяснен так: можно предположить, что травматизация повлекла за собой повреждение нерва, вследствие чего регенерация опытной ножки была заторможена, тогда как левая ножка, еще способная к регенерации, как показывает опыт, имела нерв неповрежденным и поэтому регенерировалась полностью. Другое объяснение, по нашему мнению более вероятное, заключается в том, что опытная ножка была ампутирована более проксимально, чем контрольная. Таким образом, можно предположить, что степень регенерации будет различной для различных уровней ампутации конечности. За это предположение говорит явление, описанное ниже, во второй серии эксперимента.

В общем данные первой серии эксперимента подтверждают, как нам кажется, предположение о том, что путем травматизации можно вызвать усиленное накопление регенерационного материала, обусловливающее последующую регенерацию конечности на той стадии, когда ее регенерационная способность уже исчезла.

Вторая серия опыта

Если первая серия опыта указывает на то, что возобновление регенерационной способности конечности головастиков связано с интенсивным накоплением регенерационного материала на первой стадии регенерации, то остается неясным вопрос о том, почему регенерация следует на более поздних стадиях этого процесса. Мы предположили, что это последнее обусловлено особыми свойствами ткани молодого регенерата, подобными тем свойствам, которыми обладает зачаток конечности при нормальном онтогенезе. Для проверки этого предположения мы ампутировали у головастика на I стадии одну правую ножку. Когда эта ножка регенерировалась и достигала той стадии дифференцировки, какая была до ампутации, производилась вторичная ампутация. Ампутировались две ножки: правая — регенерат, причем плоскость разреза происходила по регенерату и на обрубке ноги оставалась часть регенерата, и левая, достигшая за это время значительного развития. В предыдущей работе было показано, что ампутированный регенерат правой ножки перегенерировался, в то время как левая ножка, достигшая IIb — IIIa стадии, не регенерировалась. Таким образом опыт подтвер-

ждает наше вышеуказанное предположение о том, что регенерация на поздних стадиях протекает в силу особых свойств регенерата, соответствующих свойствам зачатка конечности.

В настоящей работе мы поставили целью проверить эти полученные нами ранее данные и выяснить также то, не влияют ли гуморальные изменения, происходящие у головастика на поздних стадиях метаморфоза, на перегенерацию подопытной конечности. Другими словами, возможна ли перегенерация на еще более поздних стадиях развития.

Опыт ставился по описанной уже методике. У головастиков на I стадии — ранней и поздней — ампутировалась правая ножка. После ее регенерации животные разбивались на отдельные группы, соответствующие стадиям метаморфоза, и производилась вторичная ампутация регенерата в его дистальной части, а также ампутация левой ножки, то же в дистальной части. Результаты опыта сведены в табл. 2

Таблица 2 — Table 2

Первично ампутировано First amputation	Стадии, на которых была произведена реампутация Stages at which reamputation took place	Осталось к концу опыта после реампутации Number of specimens which remained after reamputation	Правая ножка регенерировалась, левая не регенерировалась Right leg re-regenerated, left one did not	Ни одна ножка не регенерировалась No legs re-regenerated	Правая ножка регенерировалась, левая регенерировалась частично Right leg re-regenerated completely, left one partly	Обе ножки регенерировались частично Both legs partly regenerated
443	IIb	3	2	1	—	—
	IIIa	16	3	11	1	1
	IIIb	19	9	10	—	—
	IV	10	3	7	—	—
	V	2	—	2	—	—
443	—	50	17	31	1	1

Результаты этой серии опыта подтверждают наши прежние данные. Кроме того эти данные показывают, что перегенерация возможна и на поздних стадиях развития — на IIIb — IV стадиях. Возможно, что перегенерация происходит и на V стадии, но разрешение этого вопроса требует дальнейших исследований с увеличением количества подопытного материала. Однако, является вероятным, что гуморальные изменения, происходящие при метаморфозе, тормозят ход регенерации. Может быть именно этим объясняется факт отсутствия перегенерации в 31 случае настоящих данных. Но также отсутствие перегенерации может быть объяснено и другими способами, изложение которых мы оставляем до более подробного освещения предлагающихся данных в последующей работе.

Представляют интерес те случаи (два), когда происходила частичная регенерация левой ножки на IIIa стадии. Эти случаи говорят как будто в пользу того предположения, что степень регенерации зависит от высоты уровня ампутации конечности. Регенерация отсутствует на IIa

и последующих стадиях после ампутации приблизительно на уровне колена.

В настоящей серии опыта левая ножка ампутировалась по стопе. Однако, и этот вопрос должны разрешить последующие исследования.

Данные, сообщаемые в этой статье, были получены летом 1934 г.

Выводы

1. Травматизация при одновременной ампутации правой задней конечности у головастиков *Rana temporaria* на IIа стадии имеет следствием регенерацию этой конечности, тогда как левая задняя конечность, одновременно ампутированная, но нетравматизированная, не регенерируется.

2. Первая фаза регенерации конечности необходимо связана с интенсивным накоплением регенерационного материала на ампутационной раневой поверхности конечности.

3. Регенерацию конечности у головастиков *Rana temporaria* можно получить на более поздних стадиях развития, чем стадия IIа. Для этого можно ампутировать на более поздних стадиях развития часть регенерата конечности, являющегося результатом регенерации после ампутации на I стадии.

4. Таким образом, можно предположить, что ход регенерации на более поздних стадиях развития связан с дифференцировкой регенерата, соответствующей дифференцировке зачатка конечности головастика на ранней стадии развития.

5. Возможность получения регенерации конечности на IIIв и IV стадиях говорит за то, что, несмотря на интенсивные гуморальные изменения, происходящие у головастиков на этих стадиях развития, ход процесса регенерации прежде всего связан с состоянием и степенью дифференцировки самого регенерата. Эти данные вполне согласуются с данными Гюйено (1) и Лиознера (2) и подтверждают их. Однако не исключается возможность того, что гуморальные изменения, происходящие при метаморфозе, могут оказывать определенное влияние на ход процесса регенерации.

Лаборатория Кафедры общей биологии
I Московского медицинского института.

Поступило
2 I 1935.

EXPERIMENTAL SOOLOGY

THE RESTORATION OF THE REGENERATIVE POWER IN TAILLESS AMPHIBIANS. II

By L. V. POLEŽAJEV

(Communicated by N. V. Nassonov, Member of the Academy, 2. I. 1935)

In our first paper (3) we demonstrated the possibility of a restoration of the regenerative power in tadpoles of *Rana temporaria* during their metamorphosis. In the present paper data are given which may help to check up and to complete those reported in our first paper.

The process of metamorphosis of tadpoles may be divided into following stages:

I stage — the hind limbs of the tadpole are not subdivided into the thigh and the shank; the distal part of the limb is a shovel-formed rudiment either undifferentiated or beginning to differentiate into fingers;

IIa stage — the thigh and the shank form an obtuse angle; the rudiments of the fingers may be easily discerned;

IIb stage — the thigh and the shank form an obtuse angle, but the limbs are larger and better developed;

IIIa stage — the thigh and the shank form an acute angle; the belly is roundish, the fore limbs do not protrude under the opercular membrane;

IIIb stage — the thigh and the shank form an acute angle; the belly is lean; the fore limbs protrude strongly under the opercular membrane.

IV stage — the fore limbs have just cut through the membrane;

V stage — the tail begins to resorb.

Liosner's investigations (2) had shown and our works confirmed (3) that the tadpoles of *Rana temporaria* are able to regenerate their hind limbs at the first stage of their development, but they lose this power at the second stage.

We assumed that the regeneration of an extremity at the first stage of its development is connected with an intensive accumulation of regeneration material on the surface of the wound after the amputation. The disappearance of the regenerative power may be connected with the lack of the above material. Thus, in case this supposition is correct, an intensification of the process of proliferation of the regenerative material on the wound surface may lead to the regeneration of a limb in a stage when it has already lost its regenerative power. We have used the method of traumatization of the stump of the amputated limb in order to intensify the proliferative processes and obtained a regeneration of the traumatized limb at the IIa stage, while the other amputated but untraumatized limb of the same tadpole did not regenerate.

The object of the first series of the present work was the verification of the above data, and its material were tadpoles of *Rana temporaria*. The experiment was carried out as follows: the hind legs of tadpoles at the IIa stage were amputated at their knees. The stump of the right leg underwent a strong traumatization both in the longitudinal and transversal directions by means of a thin scalpel or a needle. The stump of the left leg was left as a control without traumatization.

In a day's time, a strong hyperemia and a swelling of the right leg were to be observed, while no such symptoms were present in the left leg. In some cases, the hyperemia persisted for 12 to 18 days after the operation. In 3 to 5 weeks time after the operation the tadpoles were fixed in alcohol. The results of the above experiment are given in Table 1 (p. 674).

An examination of these results shows a very high percentage of deaths. The cause of this high death-rate is a high liability of tadpoles to strong traumatic injuries.

The data obtained show that the traumatization stimulated the regeneration of the limb. In 5 cases the right limb regenerated completely, while the left one did not regenerate at all, having only produced a small thin appendix at its distal end.

The regeneration of both legs shows that the tadpoles were still capable of regeneration. The Ib stage is practically very difficult to distinguish from the IIa stage. The absence of regeneration in both legs shows that either the traumatization was not strong enough or else the limbs were unable to proliferate intensively on the surface of the wound. The only

case when the untraumatized leg regenerated more completely than the traumatized one may be explained by the injury of the nerve in consequence of the traumatization, the injury having hindered the regeneration of the right leg, while the left one with an uninjured nerve regenerated completely. Another explanation, which we consider to be a more probable one, is that the amputation of the right leg was more proximal than that of the left one. Thus, it may be surmised that the degree of the regeneration varies with the place where the limb has been amputated. A phenomenon described later on, in the second series of experiments, confirms this hypothesis.

In our opinion, the data of the first series of our experiments confirm the hypothesis of the traumatization leading to an intensive accumulation of the regenerative material indispensable for the regeneration of a limb at a stage when it has already lost its regenerative power.

The Second Series of Experiments

The first series of our experiments shows that the restoration of the regenerative power of the limbs of tadpoles is connected with an intensive accumulation of the regenerative material at the first stage of the regeneration. There remains the question, why does the regeneration take place at later stages of the process? We supposed it to be due to peculiar properties of the tissue of a young regenerate, similar to those possessed by the rudiments of a limb in a normal ontogenesis. In order to verify this supposition, we amputated the right leg of a tadpole at the I stage of its development. After this leg had regenerated and attained the same stage of differentiation as before the amputation, we made a second amputation, both of the right leg, the regenerate, which was so amputated as to leave a part of the regenerate on the stump of the leg, and of the left one, which at that time had attained a considerable degree of development. The preceding work has shown that the amputated regenerate of the right leg re-regenerates, while the left leg, which has attained the IIa or IIIa stages, does not regenerate. Thus, we have an experimental confirmation of our hypothesis about the regeneration at the later stages being due to some peculiar properties of the regenerate, properties corresponding to those of the rudiments of the limb in a normal ontogenesis.

The object of the present work is the confirmation of the earlier results and the elucidation of the question, whether the humoral changes which take place at the later stages of the metamorphosis influence the re-regeneration of the limb under experiment. In other words, whether the re-regeneration at still later stages of development is possible.

The experiment was carried out according to the above described method. We amputated the hind legs of tadpoles at the first (Ia and Ib) stage of their development. After their regeneration, the animals were divided into separate groups according to the stages of the metamorphosis, and a second amputation of the regenerates took place at their distal part, together with the amputation of the left legs, also at their distal part. The results of the experiment are tabulated above (Table 2, p. 676).

These results confirm our previous data, besides proving that re-regeneration is possible at later stages of development — the IIIb and IV stages. Perhaps it may take place at the V stage also, but the answer to this question may be obtained only by means of further experiments with a larger

number of specimens. It is probable that humoral changes which take place during the metamorphosis impede the process of re-regeneration. The absence of re-regeneration in 31 cases (see Table 2) may be explained in this way, though it may also be explained in several other ways. We shall discuss this question later on, after having presented a more detailed analysis of the above data.

The two cases of a partial regeneration of the left leg at the IIIa stage are of some interest. They confirm the surmise that the degree of regeneration depends upon the place at which the amputation is carried out. The regeneration at the IIa and later stages does not take place in case the leg has been amputated at the knee level. In our experiments we used to amputate it at the foot. This question also needs further investigation.

The data presented were obtained in summer, 1934.

Laboratory of General Biology,
I Moscow Institute of Medicine.

Received
2. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] E. Guyénot, Rev. Suisse zoolog., 34, 1927. [2] Л. Д. Лиознер, Журн. экспер. биол., 7, 1931. [3] Л. В. Полежаев, Биол. журн., 2, 1933.

Поправки. В № 4 (1934 г., т. IV) Докладов Академии Наук СССР в статье И. Г. Рысс и Р. Г. Урицкой на стр. 214, таблица 1, графа 1, стк. 1 сверху, вместо „575 ±“ следует „575 ± 5“; там же, графа 3, стк. 2 сверху, вместо „5.3422“ следует „C.3422“; стр. 214, стк. 18 снизу, вместо „$(MHg)_2Cr_2O_7$“ следует „$(NHy)_2Cr_2O_7$“; стр. 214 стк. 12 снизу, вместо $(NHg)_2Cr_2O_7$“ следует $(NHy)_2Cr_2O_7$“; стр. 215, стк. 12 снизу, вместо „Роман“ следует „Раман“; стр. 215, стк. 9 снизу, вместо „кислоторастворимого в частично“ следует „кислоторастворимого Cr в частично“; стр. 216, стк. 19 сверху, вместо „приблизительный“ следует „приближенный“.

В № 5 (1935 г., т. I) Докладов Академии Наук СССР под заголовком статьи А. Р. Марченко на стр. 287 вместо *(Представлено академиком С. А. Чаплыгиным 11 XII 1934)* следует *(Представлено академиком И. М. Виноградовым 11 XII 1934)*.

В № 7—8 (1935 г., т. I) Докладов Академии Наук СССР в сноске к статье А. В. Маркова на стр. 446 вместо „$\Delta m = \frac{|\Delta m_i|}{n}$ „следует $\Delta m = \frac{\Sigma |\Delta m|}{n}$“.